



**VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ**

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

**FAKULTA CHEMICKÁ**

FACULTY OF CHEMISTRY

**ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ**

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

**POVRCHOVÉ ÚPRAVY SKLENĚNÝCH VLÁKEN PRO  
POLYMERNÍ KOMPOZITY**

SURFACE MODIFICATION OF GLASS FIBERS FOR POLYMER COMPOSITES

**DIZERTAČNÍ PRÁCE**

DOCTORAL THESIS

**AUTOR PRÁCE**

AUTHOR

Ing. Antonín Knob

**ŠKOLITEL**

SUPERVISOR

prof. RNDr. Vladimír Čech, Ph.D.

**BRNO 2016**



Vysoké učení technické v Brně  
**Fakulta chemická**  
Purkyňova 464/118, 61200 Brno

## Zadání dizertační práce

Číslo dizertační práce:	<b>FCH-DIZ0134/2015</b>	Akademický rok: <b>2015/2016</b>
Ústav:	Ústav chemie materiálů	
Student(ka):	<b>Ing. Antonín Knob</b>	
Studijní program:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (P2820)	
Studijní obor:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (2808V016)	
Vedoucí práce	<b>prof. RNDr. Vladimír Čech, Ph.D.</b>	
Konzultanti:		

### Název dizertační práce:

Povrchové úpravy skleněných vláken pro polymerní kompozity

### Zadání dizertační práce:

Literární rešerše z vláken vyztužených polymerních kompozitů, povrchových úprav výztuží, mezifáze, mechanických zkoušek kompozitů a plazmové polymerace pro přípravu tenkých vrstev.

Praktické zvládnutí plazmochemické technologie a přípravy kompozitních vzorků.

Analýza tenkých vrstev (FTIR, elipsometrie)

Smykové a ohybové testy kompozitů.

Posoudit vliv vlastností mezivrstvy na mechanické vlastnosti kompozitu.

### Termín odevzdání dizertační práce: 31.8.2016

Dizertační práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu dizertační práce. Toto zadání je přílohou dizertační práce.

-----  
Ing. Antonín Knob  
Student(ka)

-----  
prof. RNDr. Vladimír Čech, Ph.D.  
Vedoucí práce

-----  
prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.  
Ředitel ústavu

V Brně, dne 20.5.2016

-----  
prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.  
Děkan fakulty

## **ABSTRAKT**

Dizertační práce je zaměřena na přípravu polymerních kompozitů vyztužených skleněnými vlákny s řízenou mezifází tvořenou plazmově polymerovanými mezivrstvami na bázi tetravinylsilanu a směsí tetravinylsilanu s kyslíkem. Tenké polymerní vrstvy se specifickými fyzikálně-chemickými vlastnostmi a tloušťkou byly deponovány se záměrem zlepšení adheze na kompozitním rozhraní skleněné vlákno/polyesterová matrice. Povrchová modifikace skleněných vláken byla provedena s využitím plazmochemické depozice z plynné fáze (PECVD) využívající nízkoteplotního RF plazmatu. Proces byl řízen pomocí efektivního výkonu a depozičního času a výsledky vyhodnoceny ve vztahu k tloušťce mezivrstvy a depozičním podmínkám. Připravené mezivrstvy byly analyzovány z hlediska fyzikálně-chemických vlastností za použití metod XPS, RBS, ERDA, FTIR a spektroskopické elipsometrie. Vybrané mechanické vlastnosti byly charakterizovány pomocí nanoindentace v součinnosti s AFM. Mechanická odezva plazmových mezivrstev v kompozitu byla vyhodnocena pomocí testu krátkých trámečků a přímé metody testování smykové pevnosti na rozhraní využívající mikroindentaci. Smykové selhání mezifáze bylo kontrolováno dle experimentálních a modelových dat pomocí smykové pevnosti na rozhraní mezivrstva/vlákno.

## **ABSTRACT**

The doctoral thesis is aimed at preparation of glass fiber reinforced polymer composites with controlled interphase formed by plasma-polymerized tetravinylsilane and tetravinylsilane/oxygen thin films (interlayers). The thin polymer films of specific physico-chemical properties and thickness were deposited to improve interfacial adhesion of glass fiber/polyester composites. The fiber surface modification was performed by using plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD) in low-temperature RF plasma operated at different effective powers and treatment time. Test results were examined in relation to the interlayer thickness and different treatment conditions. The prepared interlayers were analyzed to evaluate physico-chemical properties by XPS, RBS, ERDA, FTIR, and spectroscopic ellipsometry. Selected mechanical properties were evaluated by nanoindentation attached to AFM. Mechanical response of plasma interlayer in polymer composite was evaluated by short beam shear test and direct method of testing the interfacial shear strength using microindentation. The interphase shear failure was controlled by the shear strength at the interlayer/fiber interface as follows from experimental and model data.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

Polymerní kompozit, skleněné vlákno, mezivrstva, mezifáze, adheze, smyková pevnost na rozhraní, PECVD

## **KEYWORDS**

Polymer composite, glass fiber, interface, interphase, adhesion, interfacial shear strength, PECVD

KNOB, A. *Povrchové úpravy skleněných vláken pro polymerní kompozity*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2016. 133 s. Vedoucí dizertační práce prof. RNDr. Vladimír Čech, Ph.D.

## PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem dizertační práci vypracoval samostatně, a že jsem všechny použité literární zdroje citoval správně a úplně. Dizertační práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího dizertační práce a děkana FCH VUT v Brně.

.....  
podpis

**Dizertační práce vznikla za podpory projektů  
P106/11/0738, P205/12/J058, 16-09161S (GAČR);  
TA01010796 (TAČR)  
a FCH/FSI-J-15-2624 (IGA VUT v Brně).**

### *Poděkování:*

*Na tomto místě bych rád poděkoval vedoucímu dizertační práce prof. RNDr. Vladimíru Čechovi, Ph.D. za inspirující spolupráci a předání cenných zkušeností.*

*Za odbornou spolupráci a analýzu vzorků děkuji RNDr. Josefovi Zemkovi, CSc. (XPS), RNDr. Vratislavu Peřinovi, CSc. (RBS, ERDA), Ing. Tomáši Plichtovi (AFM, nanoindentace) a RNDr. Janu Valterovi (konstrukce aparatur).*

# OBSAH

<b>1. ÚVOD .....</b>	<b>8</b>
<b>2. TEORETICKÁ ČÁST .....</b>	<b>9</b>
<b>2.1. Vláknny vyztužené polymerní kompozity .....</b>	<b>9</b>
<b>2.2. Vláknová výztuž .....</b>	<b>9</b>
2.2.1. Skleněná vlákna .....	9
2.2.1.1. Složení .....	9
2.2.1.2. Výroba .....	10
2.2.1.3. Struktura .....	10
2.2.1.4. Vlastnosti .....	11
2.2.1.5. Povrchové vlastnosti a struktura.....	12
<b>2.3. Polymerní matrice .....</b>	<b>13</b>
<b>2.4. Mezifáze .....</b>	<b>14</b>
2.4.1. Adheze .....	15
2.4.1.1. Smáčení a volná povrchová energie .....	15
2.4.1.2. Vazebné typy .....	16
2.4.1.3. Pnutí při rozhraní .....	17
<b>2.5. Plazmochemická depozice tenkých vrstev z plynné fáze .....</b>	<b>18</b>
2.5.1. Plazma.....	18
2.5.1.1. Debyeovo stínění .....	18
2.5.1.2. Kritéria plazmatu .....	18
2.5.1.3. Typy plazmatu .....	19
2.5.1.4. Generace plazmatu .....	19
2.5.2. Mechanismus procesu plazmové polymerace .....	20
2.5.2.1. Kolizní reakce při plazmové polymeraci.....	21
2.5.2.2. Povrchové reakce.....	22
2.5.2.3. Cyklický charakter plazmových polymerací .....	22
2.5.2.4. W/FM parametr .....	23
<b>2.6. Povrchové úpravy skleněných vláken .....</b>	<b>24</b>
2.6.1.1. Komerční aplikace povrchových úprav .....	24
2.6.1.2. Organosilanová vazební činidla .....	26
2.6.1.3. Povrchové úpravy připravované metodou sol-gel .....	27
2.6.1.4. Plazmová polymerace organosilanů .....	27
<b>2.7. Charakterizace tenkých vrstev .....</b>	<b>28</b>
2.7.1. Vybrané mikroskopické metody.....	28
2.7.1.1. Optická mikroskopie (OM) .....	28
2.7.1.2. Skenování elektronová mikroskopie (SEM) .....	29
2.7.2. Vybrané techniky studia chemických vlastností.....	30
2.7.2.1. Fotoelektronová spektroskopie (XPS).....	30
2.7.2.2. Rutherfordův zpětný rozptyl a detekce vyražených atomů (RBS a ERDA) .....	31
2.7.2.3. Infračervená spektroskopie (FTIR) .....	32
2.7.3. Vybrané techniky studia fyzikálních vlastností.....	34
2.7.3.1. Spektroskopická elipsometrie.....	34
2.7.3.2. Nanoindentace .....	35
2.7.4. Vybrané techniky studia povrchových vlastností .....	36

2.7.4.1. Mikroskopie atomárních sil (AFM).....	36
2.7.4.2. Kontaktní profilometrie .....	38
<b>3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST .....</b>	<b>39</b>
<b>3.1. Použité materiály.....</b>	<b>39</b>
3.1.1. Polymerní matrice.....	39
3.1.2. Aditiva .....	39
3.1.3. Vyztužující skleněná vlákna .....	40
<b>3.2. Plazmochemická úprava výztuže.....</b>	<b>41</b>
3.2.1. Monomer a pracovní plyny.....	41
3.2.2. PECVD aparatura A2 .....	41
3.2.2.1. Depoziční systém.....	41
3.2.2.2. Depoziční podmínky a pracovní postup .....	43
3.2.3. PECVD aparatura A4 .....	46
3.2.3.1. Depoziční systém.....	46
3.2.3.2. Depoziční podmínky a pracovní postup .....	48
3.2.4. PECVD aparatura A5 .....	50
3.2.4.1. Depoziční systém.....	50
3.2.4.2. Depoziční podmínky a pracovní postup .....	53
<b>3.3. Laboratorní příprava vzorků .....</b>	<b>54</b>
3.3.1. Technologie přípravy kompozitního vzorku .....	54
3.3.1.1. Příprava forem pro vytvrzování pryskyřice.....	54
3.3.1.2. Příprava kompozitního vzorku .....	55
3.3.1.3. Příprava vzorku pro mikroindentaci.....	55
3.3.1.4. Modifikace kompozitního vzorku pro mikroindentaci.....	55
3.3.1.5. Příprava vzorků pro test krátkých trámečků.....	56
<b>3.4. Mikroindentace .....</b>	<b>56</b>
3.4.1. ITS .....	56
3.4.1.1. Metalografická úprava povrchu modifikovaného vzorku .....	57
3.4.1.2. Čištění vyleštěného povrchu.....	58
3.4.1.3. Výběr testovatelného vlákna pro ITS .....	59
3.4.1.4. Průběh testování a postup měření.....	60
3.4.1.5. Konfigurace ITS .....	61
3.4.1.6. Efekty ovlivňující průběh zkoušky ITS.....	62
3.4.2. IFSS .....	64
3.4.2.1. Výpočet IFSS.....	64
3.4.2.2. Model konečných prvků .....	66
<b>3.5. Smykový test krátkých trámečků .....</b>	<b>67</b>
<b>3.6. SEM.....</b>	<b>68</b>
<b>3.7. Studium chemických vlastností (XPS, RBS a ERDA, FTIR).....</b>	<b>68</b>
<b>3.8. Spektroskopická elipsometrie .....</b>	<b>69</b>
<b>3.9. Nanoindentace .....</b>	<b>69</b>
<b>3.10. Mikroskopie atomárních sil – AFM .....</b>	<b>70</b>
<b>3.11. Profilometrie.....</b>	<b>70</b>
<b>4. VÝSLEDKOVÁ ČÁST .....</b>	<b>71</b>
<b>4.1. Charakterizace neupravených vláken.....</b>	<b>71</b>
<b>4.2. Charakterizace kompozitního rozhraní – SEM .....</b>	<b>72</b>

4.2.1. Neupravená vlákna .....	72
4.2.2. Plazmaticky upravená vlákna .....	73
<b>4.3. Aparatura A2.....</b>	<b>75</b>
4.3.1. Depozice tenkých vrstev a příprava primárního kompozitu.....	75
4.3.2. Výsledky TVS .....	76
4.3.2.1. Chemické vlastnosti.....	76
4.3.2.2. Fyzikální vlastnosti.....	77
4.3.2.3. Povrchové vlastnosti.....	78
4.3.2.4. IFSS .....	79
4.3.3. Výsledky TVS/O <sub>2</sub> .....	82
4.3.3.1. Chemické vlastnosti.....	83
4.3.3.2. Fyzikální vlastnosti.....	84
4.3.3.3. Povrchové vlastnosti.....	86
4.3.3.4. IFSS – série s $P_{ef} = 2,5 \text{ W}$ .....	86
4.3.3.5. IFSS – série s $P_{ef} = 5 \text{ W}$ .....	88
4.3.3.6. Srovnání IFSS s testem krátkých trámečků.....	92
4.3.3.7. Model smykového napětí pro mikroindentační měření.....	92
<b>4.4. Aparatura A4.....</b>	<b>94</b>
4.4.1. Charakterizace aparatury .....	94
4.4.1.1. Objem aparatury a kalibrace průtoku TVS.....	94
4.4.2. Charakterizace depozičních podmínek .....	96
4.4.2.1. Charakterizace tlakových rozdílů v reaktoru.....	96
4.4.2.2. Charakterizace depozičního tlaku– kontinuální výboj .....	97
4.4.2.3. Charakterizace depozičního tlaku – pulzní režim .....	99
4.4.3. Depozice na plošné substráty.....	100
4.4.4. Chemické vlastnosti připravených vrstev .....	100
4.4.5. Fyzikální vlastnosti připravených vrstev .....	101
4.4.6. Povrchové vlastnosti připravených vrstev .....	103
4.4.6.1. Charakterizace depozičních rychlostí – TVS .....	104
4.4.6.2. Charakterizace depozičních rychlostí – TVS/O <sub>2</sub> .....	108
4.4.7. Depozice na vlákna.....	108
<b>4.5. Aparatura A5.....</b>	<b>109</b>
4.5.1. Depozice na plošné substráty.....	109
4.5.1.1. Charakterizace depozičních rychlostí.....	109
4.5.2. Depozice na vlákna.....	111
<b>4.6. Test krátkých trámečků .....</b>	<b>111</b>
4.6.1. Neupravená vlákna .....	111
4.6.2. Komerčně upravená vlákna .....	112
4.6.3. Plazmaticky upravená vlákna .....	113
4.6.4. Komplexní porovnání smykové pevnosti vybraných kompozitů .....	117
<b>5. ZÁVĚR .....</b>	<b>119</b>
<b>6. LITERATURA.....</b>	<b>122</b>
<b>7. SEZNAM ZKRATEK A SYMBOLŮ .....</b>	<b>128</b>
<b>8. SEZNAM OBRÁZKŮ .....</b>	<b>130</b>
<b>9. SEZNAM TABULEK .....</b>	<b>133</b>

## 1. ÚVOD

Polymerní kompozity na bázi polyesterových pryskyřic vyztužených skleněnými vlákny tvoří v současné době významný segment konstrukčních materiálů s širokým uplatněním. Jednou z nejdůležitějších součástí vyvíjených kompozitních systémů vlákno/polymerní matrice je definovatelná mezifáze, která je jedním z určujících prvků výsledných fyzikálně-chemických a mechanických vlastností. Zahrnuje třídimenzionální oblast styku povrchu vláken a makromolekulární sítě polymeru obklopujícího vyztužující vlákna. Mnoho studií prokázalo, že právě kompozitní mezifáze významně ovlivňuje vyšší užité vlastnosti kompozitů, a to zejména s ohledem na jejich pevnost a houževnatost [1]. Kvalita spojení napříč mezifází je dána především množstvím kovalentních vazeb spojujících reaktivní skupiny na povrchu vlákna s koncovými segmenty makromolekul matrice. Koncentraci kovalentních vazeb lze efektivně zvyšovat pomocí specifických úprav povrchu vláken. Nejčastěji využívané mokré chemické metody funkcionalizace povrchu jsou, v dnešní době, konfrontovány se sofistikovanými metodami povrchových úprav plazmatem. Řízené plazmatické leptání nebo plazmatem iniciované povlakování poskytují velmi zajímavé výsledky, které ve srovnání s konvenčními úpravami nabízí významné vylepšení mechanických vlastností finálních kompozitů. Při úpravách povrchu vláken však často narážíme na problémy způsobené specifickou povrchovou reaktivitou. Zde je však možné uplatnit moderní plazmochemické metody, které mohou výrazně usnadnit implementaci progresivních postupů díky přesnému nastavení depozičních podmínek. Jednou z možností je využití plazmově polymerovaných organosilanů umožňujících tvorbu polymerních struktur s definovatelným organicko-anorganickým charakterem a mírou zesíťování. Jejich příprava s využitím nízkoteplotního plazmatu poskytuje široké možnosti tvorby specifických mezivrstev s mimořádným potenciálem v možnostech kontroly fyzikálně-chemických a mechanických vlastností.

Současně s přípravou řízených mezifází je taktéž nutné je správně a objektivně analyzovat, přičemž jedním z nejdůležitějších parametrů je výsledná adheze mezivrstvy k výztuži a polymerní matici korespondující s její tloušťkou, strukturou a chemickým složením. V rámci dizertační práce byl brán zřetel nejen na samotnou experimentální přípravu specifických tenkých vrstev, ale i na stanovení chemického složení a vybraných mechanických a povrchových vlastností, které jsou následně v práci diskutovány. Výsledným záměrem je tedy komplexní příprava kompozitu tvořeného polyesterovou maticí vyztuženou dlouhými skleněnými vlákny s co nejlépe definovatelnou mezifází zahrnující oblast mezivrstvy tvořenou tenkou vrstvou polymeru na bázi tetravinylsilanu připravenou pomocí plazmochemické depozice z plynné fáze. Kvalita kovalentního spojení mezi vláknem a polymerní maticí je v mikrokompozitním měřítku stanovena pomocí smykové pevnosti na rozhraní měřené mikroindentací. V makrokompozitním měřítku je za pomoci testu krátkých trámečků stanovována smyková pevnost.

V rámci práce je uvedena problematika technologie tenkých vrstev na bázi pp-TVS využívaných jako mezivrstva v GF/polyesterových kompozitech a zpracována jejich příprava pomocí PECVD. Výsledné fyzikálně-chemické a povrchové vlastnosti jednotlivých povrchových úprav jsou diskutovány s ohledem na jejich vliv na mechanické resp. smykové vlastnosti kompozitu, a to ve srovnání s mechanickými vlastnostmi kompozitů s neupravenými a komerčně upravenými vlákny. Cílem práce je tedy komplexní příprava mezivrstev a finálních kompozitních vzorků a charakterizace a posouzení vlivu vlastností mezivrstvy na mechanické vlastnosti finálního kompozitu.



## 2. TEORETICKÁ ČÁST

### 2.1. Vlákny vyztužené polymerní kompozity

Vlákny vyztužené polymerní kompozity lze charakterizovat jako vícefázový heterogenní systém tvořený polymerní maticí, která se na mezifázovém rozhraní stýká s vláknovou výztuží. Makromolekulární spojitá polymerní matrice dodávající tvar a výztuž jako nositel pevnosti a tuhosti se výrazně liší svými mechanickými, fyzikálními a chemickými vlastnostmi, přičemž kompozit jako celek výhodně synergisticky spojuje vlastnosti jednotlivých komponentů. K dosažení co nejlepších mechanických vlastností je však nezbytně nutné provázat jednotlivé fáze napříč mezifázami tak, aby byl vzájemný přenos napětí mezi maticí a vláknovou výztuží co nejefektivnější. Vláknové kompozity se dále dělí na krátkovláknové a dlouhovláknové v závislosti na poměru délky vyztužujících vláken a jejich šířce ( $L/D$ ). O LFRC se jedná v případě, kdy  $L/D > 100$ .

### 2.2. Vláknová výztuž

Druh vláken použitých v kompozitech (FRC) a jejich objem vyjádřený objemovým podílem jsou základními strukturními parametry, které řídí výsledné vlastnosti kompozitu. Vysoký objemový podíl zajišťuje především vysoký modul pružnosti a vysokou pevnost v tahu [1, 2].

Efekt výztuže je charakteristický přenosem vnějšího napětí deformující maticí na vyztužující vlákna přes rozhraní matrice-vlákno, kde vzniká napětí smykové. Výsledné mechanické vlastnosti kompozitu se řídí rychlostí přenosu vnějšího napětí, kterou reflektuje míra adheze určená efektivním spojením polymerní matrice a vláknové výztuže kovalentními vazbami.

Mezi základní typy využívaných vyztužujících vláken patří anorganická vlákna (skleněná, uhlíková, minerální, kovová), organická vlákna syntetická (aramidová, polyamidová, PP, PE, PET, aj.) a organická vlákna přírodní (vlna, hedvábí, celulóza, bavlna, juta, aj.).

Při výrobě polymerních kompozitů jsou celosvětově nejpoužívanější vlákna skleněná, která kombinují dobré mechanické vlastnosti a chemickou odolnost společně s levnou výrobou. Ostatní typy vláken (uhlíková, aramidová, UHMWPE aj.) jsou využívány převážně pro speciální aplikace a výrobu FRC kompozitů s vyššími užitnými vlastnostmi [1, 3].

#### 2.2.1. Skleněná vlákna

##### 2.2.1.1. Složení

V dnešní době jsou skleněnými vlákny vyztužené polymerní kompozity komoditním materiálem vyráběným ve velkých objemech. V závislosti na konkrétních aplikacích bylo vyvinuto množství chemicky rozdílných druhů skel, využitelných ve specifických aplikacích vyžadujících speciální chemické, mechanické, elektrické, aj. vlastnosti [3, 4, 5].

Nejpoužívanější typem skla pro produkci vláken je E sklo (*Electrical grade*) s maximálním obsahem alkalické složky do 2 %, se soustavou oxidů  $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$  a E sklo neobsahující bór se soustavou  $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO} \cdot \text{MgO}$ . Příměsí odlišných oxidů jsou produkována speciální skleněná vlákna se specifickými vlastnostmi (Tab. 2.1). A sklo je sodno-vápenato-křemičité sklo s chudšími elektrickými vlastnostmi a nižší výrobní cenou (v důsledku nižší zpracovatelské teploty taveniny a absencí bóru). Boro-křemičité D sklo má nízkou dielektrickou konstantu a bylo vyvinuto pro speciální aplikace v elektrotechnickém průmyslu. Vápenato-hlinito-křemičité chemicky odolné ECR sklo obsahuje maximálně 2 % alkálií a odolává kyselému prostředí.

Speciálním typem komerčně dostupného skla je S sklo, které je charakteristické nejlepšími mechanickými, tepelnými a chemickými vlastnostmi. Je využíváno jako náhrada za uhlíková vlákna převážně v leteckých a vojenských aplikacích. Jeho použití omezuje snižování pevnosti v tahu při teplotách nad 600 °C [1, 3, 4, 5].

V souvislosti s omezením emisí sloučenin bóru a fluoru byla v Evropě a Severní Americe zavedena norma ASTM D578-98, která stanovuje nový standard složení E skla vylučující obsah bóru. Tím se vlastnosti E skla významně přiblížili vlastnostem ECR skla [6].

Složení vybraných druhů skla uvedeno v Tab. 2.1.

**Tab. 2.1:** Charakteristické složení vybraných druhů skla [3].

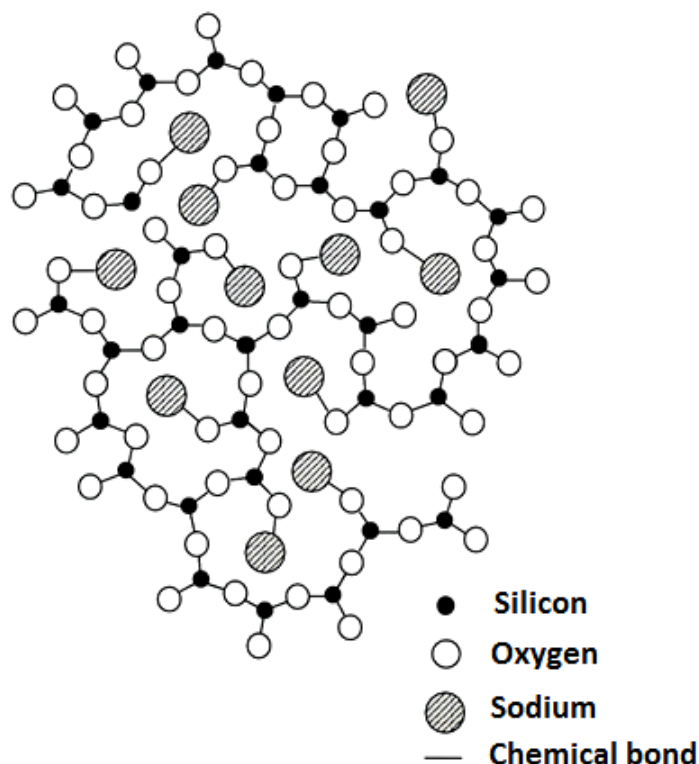
Příměs	E sklo	E sklo bez bóru	S sklo	ECR sklo	D sklo	A sklo
SiO <sub>2</sub> [%]	52 – 56	52 – 56	64 – 66	54 – 62	72 – 75	63 – 72
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [%]	12 -16	12 -16	24 – 25	9 -15	0 – 1	0 – 6
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [%]	5 – 10				21 – 24	0 – 6
CaO [%]	16 – 25	16 – 25	0 – 0,1	17 – 25	0 – 1	6 – 10
MgO [%]	0 – 5	0 – 5	9,5 - 10	0 – 4		0 – 4
Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O [%]	0 – 2	0 – 2	0 – 0,2	0 – 2	0 – 4	14 – 16
Jiné oxidy [%]	0 – 1	0 – 1	0 – 1	2 – 10	0 – 1	0 – 1

### 2.2.1.2. Výroba

Skleněná vlákna jsou produkována kontinuálně za současného tavení sklářského kmene (cca 70 % křemenného písku s příměsemi CaCO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Ca<sub>2</sub>B<sub>6</sub>O<sub>11</sub>·5 H<sub>2</sub>O a dalších modifikátorů v tavící peci a současného tažení viskózní taveniny skla sérií platinových vaniček se zvlákňovacími hlavami. Róztavená sklovina proudí cylindrickými tryskami o průměru 1 – 2 mm a je tenčena tahem do průměrů vlákna v rozmezí 3,5 – 20 μm. Tenčená vlákna jsou chlazena rychlostí 10<sup>4</sup> – 10<sup>5</sup> °C · s<sup>-1</sup> a získávají specifickou termomechanickou „zvlákňovací historii“. Vlákna však vykazují abrazivní charakter a jsou velice křehká, proto jsou na jejich povrch, i kvůli zlepšení manipulovatelnosti, aplikovány lubrikanty. Kvůli zvýšení adheze se aplikují i apretační činidla zvyšující adhezi k polymerním matricím (více v kap. 2.6) [3].

### 2.2.1.3. Struktura

Sklo nevykazuje pravidelné krystalické uspořádání, jedná se o materiál amorfni a isotrovní. Vzhledem k tomu, že všechny druhy skleněných vláken využívaných v GFRC jsou silikáty, tvoří základní strukturní jednotku amorfni oxid křemičitý tvořící třídímenzionální síť Si-O vazeb s fundamentální tetraedrickou stavební jednotkou [SiO<sub>4</sub>]<sup>4-</sup>. Doplnkové oxidy jsou klasifikovány do tří tříd podle jejich strukturální funkce. Kromě oxidu křemičitého je polyhedrální B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> jedinou sekundující síťovací jednotkou s možností zapojit se do silikátové strukturní sítě. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> a TiO<sub>2</sub> poskytují kationty substituující křemík v tetraedrické struktuře a zvyšují stabilitu silikátové sítě, nazývají se intermediáty. Ostatní běžně přítomné kationty (Ca, Na, Fe, Ba, Li, K, Zn, Mg) nebo anionty (F) jsou vázány pouze jednou nebo dvěma kovalentními vazbami a plní funkci modifikátorů, které narušují pravidelnost tetraedrické struktury sítě, čímž snižují teplotu tání, pevnost, tuhost a ovlivňují viskozitně-teplotní chování taveniny. Plošné amorfni uspořádání sítě se vzájemně propojenými atomy kyslíku a křemíku doplněné modifikujícími atomy sodíkem znázorňuje Obr. 2.1 [1, 3].



**Obr. 2.1:** Idealizovaný model amorfní struktury skla [3].

#### 2.2.1.4. Vlastnosti

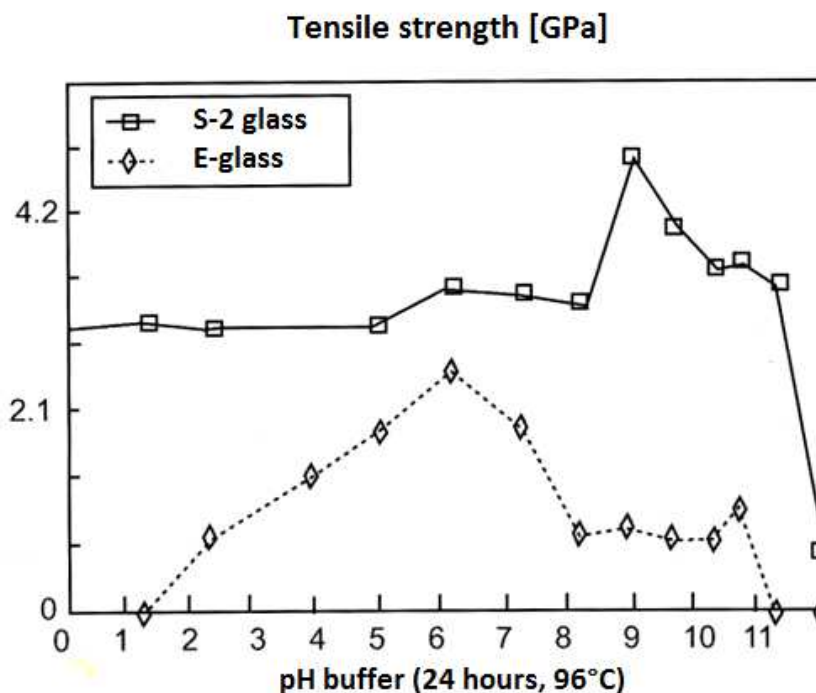
Ve srovnání se sklem s vysokým objemem vykazují skleněná vlákna nižší hustotu (o 1 – 3 %) a nižší refrakční index (o 0,3 – 1 %). Rozdílné vlastnosti samotných skleněných vláken jsou dány především rozdílným obsahem intermediátů a modifikujících oxidů [3].

Elektrické vlastnosti jsou typické pro anorganický nevodivý materiál a v rámci různých druhů skel se příliš nemění. Jedinou výjimkou jsou E a D skla, které byla vyvinuta jako cenově výhodné materiály s vylepšenými dielektrickými vlastnostmi [3].

Složení skla je velmi důležité z hlediska chemické odolnosti. Váhové ztráty korespondují s obsahem ve vodě dobře rozpustných kationtů (Na, K, B). Vyluhování kationtů je však velmi závislé na pH prostředí. V kyselém prostředí dochází k rychlému luhování modifikujících kationtů až do ustanovení ochranné vrstvy, která další luhování výrazně zpomaluje. Vyluhování kationtů je však pravděpodobně spojeno s tvorbou porézní vrstvy a trhlin na povrchu vláken, což významně snižuje jejich pevnost. Naopak zásadité prostředí atakuje tetraedrickou silikátovou síť a způsobuje poruchy v jejím uspořádání. Křemík však může být nahrazen kationty intermediátů, což vede k rozdílnosti interpretací váhových ztrát. Chemickou stabilitu vykazuje zejména S sklo s obdobnými pevnostními charakteristikami v rozmezí pH 1 – 11, u E skla je patrný pokles pevnosti nad a pod hodnotou pH = 6 (Obr. 2.2) [1, 3, 7].

Charakteristická pevnost nově vyrobených skleněných vláken v tahu (sklo typu E) činí 3 GPa, modul pružnosti je 70 – 80 GPa. Nežádoucí změny mechanických vlastností nastávají v případě dlouhodobého ohřevu případně při vystavení vysokým teplotám [4].

Vybrané vlastnosti skleněných vláken uvedena v Tab. 2.2.



**Obr. 2.2:** Závislost pevnosti v tahu jednotlivých vláken na pH prostředí [3].

**Tab. 2.2:** Vybrané vlastnosti skleněných vláken [3].

Typ skla	Hustota [g·cm <sup>3</sup> ]	Pevnost v tahu [MPa]	Modul pružnosti E [GPa]	Prodloužení [%]
E sklo	2,58	3445	72,3	4,8
S sklo	2,46	4890	86,9	5,7
D sklo	2,11	2415	51,7	4,6
C sklo	2,52	3310	68,9	4,8

### 2.2.1.5. Povrchové vlastnosti a struktura

Proces zvlákňování skla tahem přes platinové zvlákňovací trysky a extrémně rychlé chlazení vodní mlhou spoluvytváří unikátní vrstvu na povrchu vlákna s tloušťkou několika nanometrů. Vláknem zatuhne v metastabilní struktuře extrémně ochlazené kapaliny a v důsledku působení tahové síly v podélném směru je ovlivněna chemická stabilita, index lomu, hustota a modul pružnosti v tahu [3].

Povrch skleněných vláken vykazuje hydrofilní charakter a současně některé oxidy ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , aj.) reagují v přítomnosti vody s hydroxylovými skupinami a dochází k povrchové adsorpci vedoucí ke zhoršení adheze k matrici v důsledku snížení povrchové energie vlákna. Ztrátu adheze lze úspěšně eliminovat povrchovým ošetřením vlákna vhodnou vazebnou látkou s dobrou afinitou ke skleněnému vláknu a současně i k polymerní matrici [1].

Lze jednoznačně předpokládat, že povrch skleněného vlákna je bohatý na kyslík (tvoří 60 – 70 % chemického složení vlákna) a současně, díky svému hydrofilnímu charakteru, podléhá vysoké adsorpci vody při ochlazování vláken vodní mlhou při výrobním procesu. Díky tomu bude povrch vlákna obohacen silanolovými skupinami  $\text{Si-OH}$  ve vysoké koncentraci [3, 8].

## 2.3. Polymerní matrice

Polymerní matrice tvoří spojitou fázi, která dodává kompozitu tvar a drží výztuž na svém místě. Zároveň chrání výztuž před interakcemi s okolním prostředím, přenáší napětí na vyztužující vlákna a brání mechanické abrazi vláken. Typ matrice je volen podle jejích mechanických, fyzikálních a chemických vlastností, které spoluutvářejí výsledné vlastnosti vyztuženého kompozitu. Důležité parametry matrice jsou následující: minimální absorpce vlhkosti, nízké smrštění, smáčení a schopnost vazby kovalentními vazbami s výztuží, nízký koeficient tepelné roztažnosti, elastický přenos napětí na vlákna a schopnost dostatečné penetrace svazků vláken a eliminace vzniku dutin při zpracování a vytvrzování kompozitu.

Nejpoužívanějšími matricemi pro polymerní kompozity jsou termoplasty a termosety. Z termosetů se nejvíce využívá amorfních polyesterových, vinylesterových a epoxidových pryskyřic. Kapalné pryskyřice vynikají snadnou zpracovatelností za pokojové teploty. Jsou vytvrzovány společně se směsí iniciátorů a modifikujících složek za tvorby stabilní makromolekulární sítě. Mechanické vlastnosti jsou určeny hustotou síťování a charakterem výchozích molekulárních jednotek. Matrice ve formě termoplastů jsou, na rozdíl od termosetů, zpracovávány tepelně, a mohou být opakovaně zpracovávány přetavením. Vykazují však horší zpracovatelnost a schopnost impregnovat výztuž v důsledku vyšší viskozity taveniny. Konkrétní výběr vhodné matrice podléhá výběru specifických vlastností vztažených pro aktuální typ kompozitního materiálu, zpracování a finálnímu uplatnění. Vybrané vlastnosti polymerních matric uvádí Tab. 2.3 [1, 7, 9].

**Tab. 2.3:** Vybrané vlastnosti polymerních matric [1].

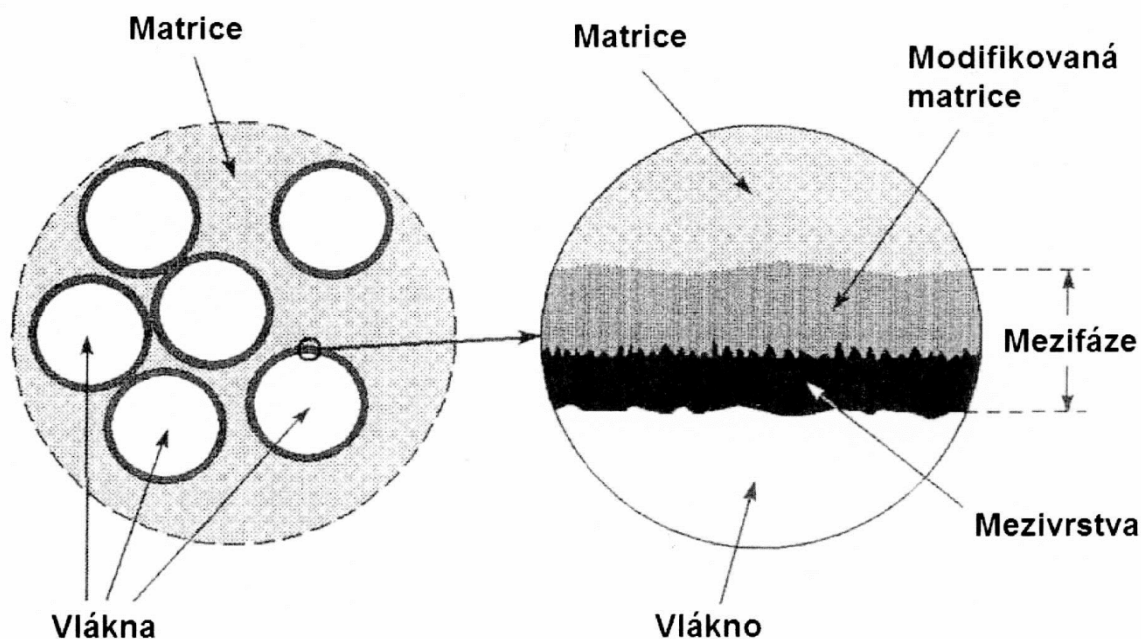
Vlastnost	Termosety		Termoplasty		
	Epoxidové pryskyřice	Polyesterové pryskyřice	Nylon 66	PP	PEEK
Teplota tání [°C]	...	...	265	164	334
Teplota deformace [°C]	50 - 200	50 - 110	120 - 150	80 - 120	150 - 200
Smrštění po vytvrzení [%]	1 - 2	4 - 8	...	...	...
Absorpce vody (24 h, 20°C), [%]	0,1 - 0,4	0,1 - 0,3	1,3	0,03	0,1
Hustota [g · cm <sup>-3</sup> ]	1,1 - 1,4	1,2 - 1,5	1,14	0,9	1,26 - 1,32
Modul pružnosti E [GPa]	3 - 6	2,0 - 4,5	1,4 - 2,8	1,0 - 1,4	3,6
Pevnost v tahu [GPa]	0,035 - 0,1	0,04 - 0,09	0,06 - 0,07	0,02 - 0,04	0,17
Poissonův poměr	0,38 - 0,40	0,37 - 0,39	0,3	0,3	0,3
Lineární tepelná roztažnost [K <sup>-1</sup> · 10 <sup>-6</sup> ]	60	100 - 200	90	110	47
Tepelná vodivost [W · m <sup>-1</sup> · K <sup>-1</sup> ]	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2

## 2.4. Mezifáze

Při posuzování struktury vlákny vyztužených polymerních kompozitů je nutné zohlednit také hraniční vrstvu mezi vláknem a matricí, tzv. mezifázi, která se svými vlastnostmi a strukturou zásadně liší od fází ostatních [9, 10, 11]. Koncept mezifáze vychází z přítomnosti dvou rozdílných struktur. Jednu tvoří specifická mezivrstva, která se nachází při povrchu vlákna na rozhraní vlákno/mezifáze, druhá zahrnuje přechod mezifáze/matrice tvořený modifikovanou matricí formovanou interdifúzí atomů a molekul o stejném složení jako polymer tvořící matrici, ale s jinou mikrostrukturou. Dohromady tvoří třídimenzionální oblast přechodu mezi vláknem a matricí (dle Drzal *et al.*, Obr. 2.3) [10, 12, 13]. Vlastnosti mezifáze v polymerních kompozitech a jejich charakterizace byly detailně studovány, zároveň bylo prokázáno, že jsou významně ovlivněny povrchovou úpravou vláken [9, 14-16].

Vzhledem k tomu, že mezifáze tvoří oblast, kde dochází ke vzájemnému propojení výztuže a matrice, hraje klíčovou roli během přenosu napětí z matrice na vlákna. Úpravou vlastností jednotlivých mezivrstev tedy lze efektivně řídit a zlepšovat mezifázovou adhezi, což se projeví účinnějším přenosem napětí [17, 18].

Mezifáze může být řízená a neřízená. Mezifáze neřízená obsahuje pouze interdifúzi modifikovanou matrici. Řízená mezifáze je charakteristická depozicí tenké vrstvy na vyztužující prvky definovaným a reprodukovatelným způsobem. Nanášená tenká vrstva (polymer) specifických vlastností může zásadně vylepšovat kompatibilitu mezi výztuží a matricí tvorbou pevné vzájemné vazby. Z tohoto důvodu se pro konkrétní aplikace začaly připravovat na míru mezifáze se specifickými vlastnostmi [12, 19-21].



**Obr. 2.3:** Schematická ilustrace mezifáze vláknového kompozitu, upraveno podle [22].

### 2.4.1. Adheze

Adhezi obecně rozumíme soubor mechanismů, které se podílí na vzájemném propojení fází. Jedná se o vázání matrice s povrchem výztuže kovalentními vazbami, adsorpci a smáčení a případné chemické reakční vyvázání za vzniku nových sloučenin. Hlavní mechanismy doplňují slabé nevazebné interakce (vodíkové můstky, Van der Waalsovy síly) a elektrostatické interakce. Celkový souhrn a charakter vazeb však nezávisí jen na uspořádání atomů, molekulární konformaci a chemickém složení komponent, důležitá je i povrchová morfologie vláken a rozptýlení prvků v jednotlivých složkách kompozitu [21, 23]. U vláknových kompozitů s řízenou mezifází je navíc nutné rozdělit problematiku adheze na dvě samostatné části: rozhraní vlákno/mezifáze a rozhraní mezifáze/matrice. Adheze pro jednotlivá rozhraní bývá specifikována zvlášť, ale zásady interpretace jsou obecnějšího charakteru [21].

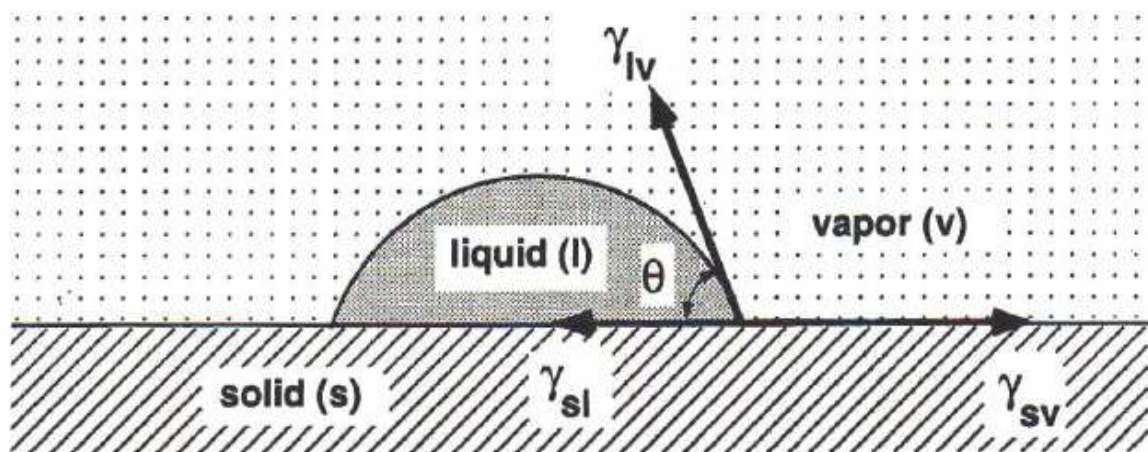
#### 2.4.1.1. Smáčení a volná povrchová energie

Základním předpokladem dobré adheze, a vytvoření účinné vazby vlákno/matrice, je těsný kontakt povrchů. Teorie smáčení předpokládá fyzikální přitažlivost elektricky neutrálních složek, kdy k dokonalému smáčení dochází při interakci elektronů v atomárním měřítku, kdy jsou jednotlivé atomy v těsném kontaktu nebo jsou ve vzdálenosti několika atomových průměrů [9]. Smáčení lze kvantitativně vyjádřit jako termodynamickou práci adheze ( $W_A$ ) podle Duprého rovnice:

$$W_A = \gamma_{SL} + \gamma_{SV} - \gamma_{LV}, \quad (2.1)$$

kde:  $\gamma_{SL}$  je povrchová energie (povrchové napětí) kapaliny,  $\gamma_{SV}$  je povrchová energie tuhého tělesa a  $\gamma_{LV}$  je energie rozhraní tuhého tělesa a kapaliny.

Při kontaktu kapky s povrchem tuhého tělesa dochází k ustanovení rovnováhy mezi kohezními silami v kapalině a adhezními silami na rozhraní kapalina-tuhé těleso, přičemž míru smáčení charakterizuje kontaktní úhel  $\theta$  (Obr. 2.4).



Obr. 2.4: Smáčení tuhého tělesa kapalinou [23].

Výslednice horizontálních složek sil v okrajovém bodě kapky je vyjádřena rovnicí dle Younga:

$$\gamma_{SL} \cdot \cos\theta = \gamma_{SV} - \gamma_{LV} \quad (2.2)$$

Dokonalé smáčení je limitním případem, kdy platí:  $\theta = 0^\circ$ ,  $\gamma_{SV} = \gamma_{LV}$  a  $\gamma_{SL} = 0$ . Schopnost matrice smáčet vlákno lze vyjádřit pomocí povrchové energie složek. Dobré smáčení

lze předpokládat v systémech s vysokou povrchovou energií vláken a nízkou povrchovou energií polymerní matrice (např. v systému: skleněná vlákna,  $\gamma_{SV} = 560 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ ; polyesterová pryskyřice,  $\gamma_{SL} = 35 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ ) [9, 21, 23].

Pro stanovení volné povrchové energie je využíváno geometrických metod (Owens-Wendt, Kaelble), harmonických metod (např. Wu) a acido-bazických metod (van Oss, Chaudbury-Good).

V případě geometrické metody OWK jsou polární interakce (dipól-dipól, dipól-indukovaný dipól, vodíkový můstek) stanoveny na základě rovnice:

$$(1 + \cos \theta) \gamma_{SL} = 2 \left( \sqrt{\gamma_{SV}^d \gamma_{SL}^d} + \sqrt{\gamma_{SV}^p \gamma_{SL}^p} \right), \text{ kde} \quad (2.3)$$

$\gamma^p$  je polární složka povrchové energie a  $\gamma^d$  je složka disperzní. Wu definuje vztah jako:

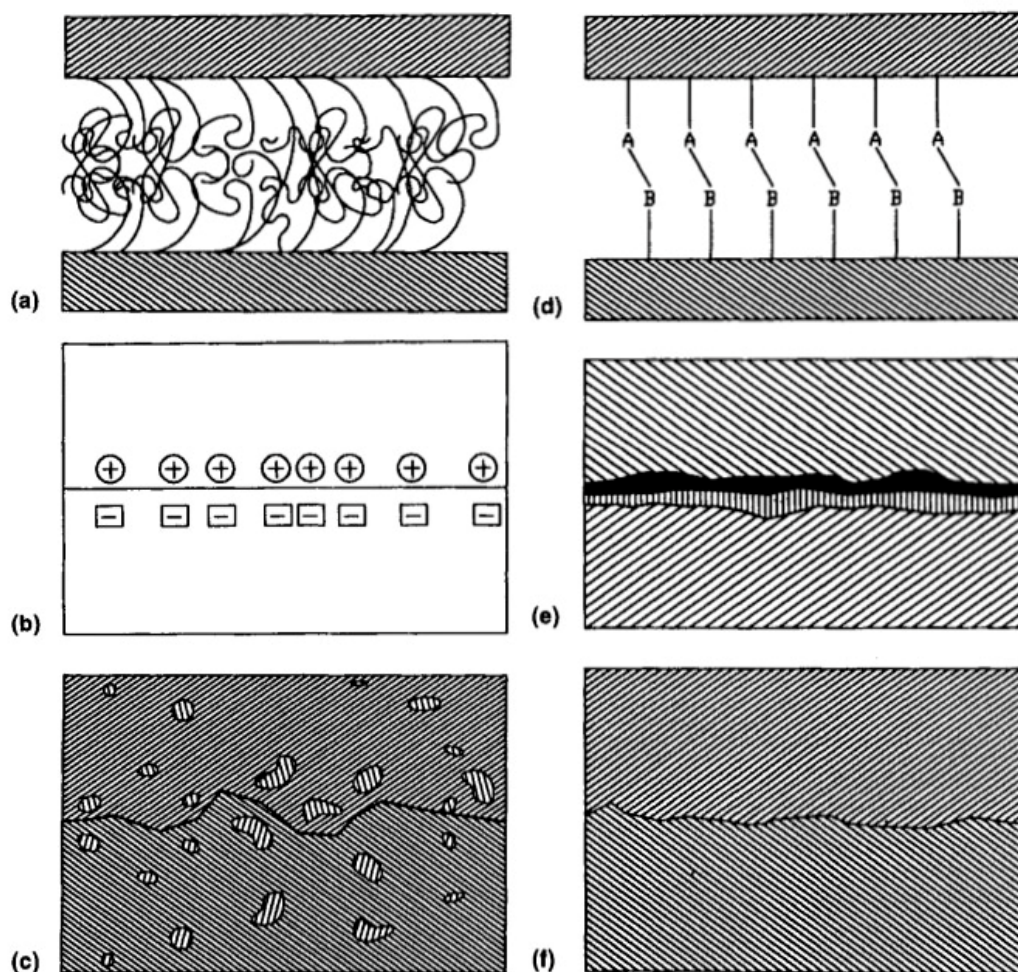
$$(1 + \cos \theta) \gamma_{SL} = 4 \left( \frac{\gamma_{SV}^d \gamma_{SL}^d}{\gamma_{SV}^d + \gamma_{SL}^d} + \frac{\gamma_{SV}^p \gamma_{SL}^p}{\gamma_{SV}^p + \gamma_{SL}^p} \right). \quad (2.4)$$

Jako kapalně médium je využíváno obvykle vody a diiodmethanu. Na základě empirických pozorování je geometrické metody využíváno v případě povrchů s vysokou volnou povrchovou energií a harmonické v případě povrchů s nízkou volnou povrchovou energií [21, 23].

#### 2.4.1.2. Vazebné typy

Nejvýznamnějším a nejpevnějším typem adhezního spojení je kovalentní chemická vazba mezi chemickou skupinou na povrchu vlákna a kompatibilní chemickou skupinou v matrici (Obr. 2.5 (d)). Dalším významnějším typem spojení je vazba tvořená molekulárními zapleteninami (Obr. 2.5 (a)). Jedná se o spojení dvou polymerních materiálů, u kterých dochází k zaplétání volných polymerních řetězců vlivem difúze. Tento typ spojení má vliv především u kompozitů s termoplastickými matricemi a vláken s nanesenou polymerní vrstvou s dlouhými modifikujícími řetězci. Na celkové adhezi se podílí i méně výrazné typy spojení. Při dostatečně malé vzdálenosti povrchů se vždy uplatňují slabé interakce charakteru Van der Waalových sil. Rozdíl v elektrickém náboji zprostředkovává elektrostatické spojení (Obr. 2.5 (b)). Vazba interdifúzní (Obr. 2.5 (c)) je zprostředkována modifikací mikrostruktury matrice. Dalším typem je mechanické spojení zprostředkované nerovnostmi povrchu vyztužujících vláken (Obr. 2.5 (f)) a tvorba vazebných sloučenin chemickou reakcí (Obr. 2.5 (e)) [1, 9, 21].





**Obr. 2.5:** Mezifázová vazba tvořená (a) molekulovou zapleteninou, (b) elektrostatickou interakcí, (c) interdifúzí, (d) chemickou vazbou, (e) chemickou reakcí se vznikem nové sloučeniny a (f) mechanickým spojením [9].

#### 2.4.1.3. Pnutí při rozhraní

Mezifázový kontakt je významně ovlivněn zbytkovým pnutím zejména na rozhraních řízených mezivrstev. Tepelná pnutí jsou způsobena odlišným koeficientem tepelné roztažnosti výztuže, mezifáze a matrice kompozitu a souvisí především s chlazením kompozitů při výrobním procesu. Pnutí vlastní mohou působit tahově a tlakově. V polymerních kompozitech souvisí s viskoelastickým chováním a technologií výroby řízených mezifází. Zahrnují objemové kontrakce při smrštění termosetových matric při vytvrzování a fázové transformace. Další komplikací může být změna charakteru pnutí např. s hloubkou v mezivrstvě [21].

## 2.5. Plazmochemická depozice tenkých vrstev z plynné fáze

### 2.5.1. Plazma

Hmota ve formě plazmatu je z hlediska objemu a hmotnosti nejvíce zastoupenou součástí vesmíru [24, 25]. Plazma je charakterizováno jako kvazineutrální elektricky vodivé médium obsahující neutrální atomy a molekuly koexistující s kladně a záporně nabitými částicemi. Vysoce koncentrované nabitě částice tvořené ionizací vykazují extrémně vysokou energii oproti stavu plynnému, kapalnému a pevnému a tvoří tzv. čtvrtý stav hmoty [26, 27].

Plazma charakterizují tři fundamentální stavy:

- Hustota částic  $n$  (měřená počtem částic v  $\text{m}^3$ )
- Teplota  $T$  jednotlivých částic (obvykle měřena v eV, kde  $1 \text{ eV} = 11605 \text{ Kelvinů}$ )
- Ustálený stav magnetického pole  $B$  (měřeno v jednotkách Tesla)

Vedlejší parametry (Debyeova délka, frekvence plazmatu, funkce distribuce rychlosti, aj.) mohou být začleněny do těchto tří základních stavů. Pro částečně ionizované plazma je důležitá také dílčí ionizace a průřezy neutrálních částic [26, 28].

#### 2.5.1.1. Debyeovo stínění

Kvazineutralita je jednou ze základních vlastností plazmatu, jedná se o přibližnou rovnost nábojů částic v plazmatu. Jejím výsledkem je potlačení fluktuace hustoty elektrického náboje, kdy se plazma v širším měřítku jeví jako elektricky neutrální [29, 30].

Vložíme-li do plazmatu pevné nepohyblivé těleso nesoucí náboj, začne ovlivňovat svým nábojem okolní nabitě částice a projeví se tzv. Debyeovo stínění charakterizované Debyeovou stínící délkou  $\lambda_D$ . Debyeova délka závisí na hustotě nábojů ionizovaných částic a je jedním ze základních parametrů plazmatu:

$$\lambda_D = \left( \frac{kT_e \epsilon_0}{n_e e^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.5)$$

kde:  $k$  je Boltzmanova konstanta,  $T_e$  elektronová teplota [K],  $\epsilon_0$  permitivita vakua a  $n_e$  koncentrace elektronů. Jedná se o vzdálenost, kdy se plazma opět jeví jako elektricky neutrální tj. kvazineutrální a nebude ovlivňováno nábojem vloženého tělesa. Pro povrchové modifikace polymerních substrátů bývá prakticky využito zejména plazma o koncentraci elektronů  $10^{15} - 10^{16} \text{ m}^{-3}$  a  $kT_e$  přibližně 2 eV [26, 30].

#### 2.5.1.2. Kritéria plazmatu

Aby bylo možné ionizovaný plyn nazývat plazmatem, musí být oblast rozšíření plazmatu  $L$  větší než Debyeova stínící délka,  $L \gg \lambda_D$ .

Současně musí v rámci sféry působení Debyeova stínění existovat ionizované částice, jejichž koncentraci vyjadřuje plazmový parametr  $N_D$  ( $N_D \gg 1$ ) [26, 30, 31].

Při platnosti parametru  $n_e = n_i = n$  (např. vodíkové plazma) je plazmový parametr dán rovnicí:

$$N_D = n \frac{4}{3} \pi \lambda_D^3 = 1,38 \frac{10^6 T^{\frac{3}{2}}}{n^{\frac{1}{2}}}, T \text{ v } [^\circ \text{K}] \quad (2.6)$$

Třetí kritérium souvisí s vzájemnými srážkami částic. Slabě ionizovaný plyn není klasifikován jako plazma kvůli vysoké frekvenci srážek ionizovaných částic s částicemi neutrálními. Jejich pohyb není kontrolován elektromagnetickými silami jako v případě plazmatického stavu. Aby se ionizovaný plyn choval jako plazma, je nutno splnit kritérium  $\omega\tau > 1$ , kde  $\omega$  je frekvence oscilace plazmatu a  $\tau$  čas mezi kolizí iontu nebo elektronu s částicí neutrální [30, 31].

### 2.5.1.3. Typy plazmatu

Plazma je nejčastěji rozdělováno na vysokoteplotní (HTP) a nízkoteplotní plazma (LTP). Další dělení rozlišuje horké izotermické plazma a studené neizotermické plazma (Tab. 2.4).

**Tab. 2.4:** Rozdělení plazmatu [26].

Typ	Teplota	Výskyt
Vysokoteplotní plazma	$T_i \approx T_e > 10^6$ K	Majoritní ve vesmíru, hvězdy, nukleární výbuch, řízená fúze
Nízkoteplotní plazma • Horké izotermické plazma	$T_i \approx T_e \approx T_g \leq 10^4$ K	Blesky, elektrický oblouk, vysokoenergetické výboje
Nízkoteplotní plazma • Studené neizotermické plazma	$T_i \approx T_g \approx 300$ K, $T_i \ll T_e \leq 10^5$ K	Výboje při nízkém tlaku

Nízkoteplotní neizotermické plazma (např. elektrický výboj za nízkého tlaku) je pouze slabě ionizované (stupeň ionizace cca  $10^{-6} - 10^{-4}$ ) a je charakteristické výrazně nerovnovážným stavem. Elektronová teplota je mnohem vyšší než teplota iontů a neutrálního plynu s částečnou termodynamickou rovnováhu,  $T_e \approx 10^5$  K  $\gg T_i \approx T_g \approx 300$  K.

Tento typ plazmatu vykazuje nízký transfer kinetické energie při elastických srážkách mezi elektrony a těžkými částicemi (např. reaktivního plynu), které dlouho setrvávají v neutrálním stavu. Frekvence kolizí elektronů s těžkými částicemi je za nízkého tlaku velmi nízká, proto těžké částice vykazují pouze teplotu okolí (laboratorní teplotu) a hovoříme o tzv. studeném plazmatu. Energetické částice jsou tedy reprezentovány zejména urychlenými elektrony s kinetickou energií v řádu několika eV [31].

Plazmochemické reakce (např. PECVD) využívají vysoké elektronové teploty a nízké teploty plynu. Díky tomu mohou ionizované částice přítomné v plazmatu energeticky aktivovat molekuly reaktivních plynů nebo vzájemně interagovat s povrchem substrátu [26, 28].

### 2.5.1.4. Generace plazmatu

Aby bylo možné dosáhnout a udržet stav hmoty ve formě plazmatu, musí být energie potřebná k ionizaci atomů a molekul dodána externím energetickým zdrojem. Další udržení plazmatického stavu není možné za atmosférického tlaku, ale za tlaku nízkého ( $1 - 10^2$  Pa).

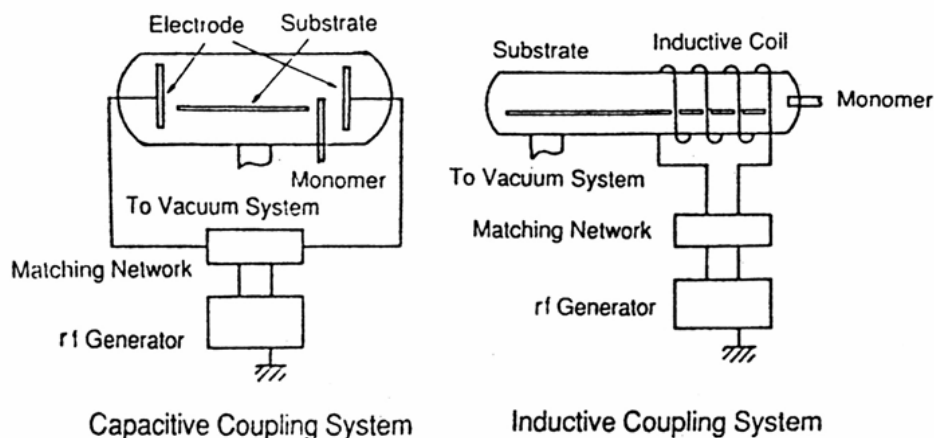
Pro generaci a udržení plazmatu je nutné zařadit do systému tři základní komponenty:

- energetický zdroj potřebný k ionizaci
- vakuový systém pro udržení plazmatického stavu
- reakční komoru.

Jako nejpoužívanější energetický zdroj k ionizaci se využívá elektrická energie se zapojením stejnosměrného, střídavého (50 – 60 Hz), nebo vysokofrekvenčního střídavého proudu (nejčastěji o audio frekvenci 10 a 20 kHz, rádio frekvenci 13,56 MHz, a pro mikrovlnné plazma o frekvenci v řádech GHz). Homogenní šíření elektromagnetického

pole je realizováno především pomocí elektrod ve tvaru terčů (*Capacitive Coupling System*) nebo cívky (*Inductive Coupling System*) s proudovou frekvencí vyšší než 1 MHz, viz. Obr. 2.6.

Vakuový čerpací systém bývá nejčastěji konstruován jako kombinace čerpadel (rotační olejová vývěva a difúzní pumpa) nebo využívá vývěv turbomolekulárních. Dosažením co nejvyššího podtlaku je omezena přítomnost adsorbovaných zbytkových plynů na stěnách reakční komory konstruované v závislosti na velikosti a tvaru substrátů. Při úpravě vláken se využívají zejména tubulární reaktorové komory se skleněnými nebo ocelovými stěnami [26].



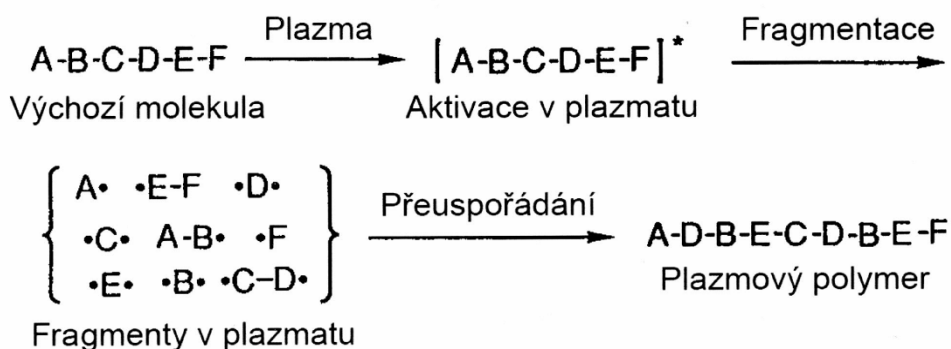
**Obr. 2.6:** Typické systémy využívané pro generaci plazmatu [26].

### 2.5.2. Mechanismus procesu plazmové polymerace

Mechanismus plazmové polymerace je v dnešní době dobře rozeznán a stal se důležitou součástí materiálových věd. První zprávy o využití plazmatu pro přípravu depozitů známých jako plazmové polymery pochází z druhé poloviny 19. století [32]. S nástupem mikroelektroniky v průběhu druhé poloviny 20. století byla plazmová polymerace využívána ve snaze připravit dielektrické filmy specifických vlastností. Rozpoznáním mechanismu plazmové polymerace započal intenzivní rozvoj ve snaze připravit specifické materiály se speciálními elektrickými, optickými a mechanickými vlastnostmi a současně snaha kontrolovat povrchové vlastnosti a topografii.

Termín plazmový polymer naznačuje obecný charakter materiálu vytvořeného za pomoci zářivého elektrického výboje vedoucího skrze organický plyn nebo páru. Výsledkem je nejčastěji depozit specifických vlastností ve formě tenké vrstvy. Nejedná se však o polymer v pravém slova smyslu, nýbrž o strukturu, která má s konvenčními polymery s opakujícími se strukturními jednotkami velmi málo společných rysů. Plazmové polymery v mnoha případech vykazují odlišné chemické složení a chemické a fyzikální vlastnosti.

Při plazmové polymeraci dochází nejprve k fragmentaci molekul monomeru, tvorbě aktivních radikálů a následné rekombinaci aktivovaných fragmentů. Fragmentační reakce zahrnují zejména štěpení C-C vazeb a eliminaci vodíku. Fragmentaci a propagační reakci rekombinací radikálů znázorňuje Obr. 2.7.



**Obr. 2.7:** Fragmentace a rekombinace při plazmové polymeraci [26].

### 2.5.2.1. Kolizní reakce při plazmové polymeraci

Mechanismus plazmové polymerace obvykle rozlišuje dva případy:

- Polymerace v plazmatickém stavu
- Polymerace indukovaná plazmou

Polymerace v plazmatickém stavu probíhá v přítomnosti elektrického výboje a organických molekul, kdy jsou přítomny především elektrony o vysoké energii, které kolidují s neutrálními molekulami organického plynu a dochází ke vzniku fragmentů a volných radikálů, kolizní reakce znázorňuje Tab. 2.5 [26, 32].

**Tab. 2.5:** Kolizní reakce v plazmatu [33-35].

Elektronové interakce s atomy a molekulami	
Elastická srážka	$e^- + A \rightarrow e^- + A$
Záchyt elektronu	$e^- + A \rightarrow A^-$
Excitace	$e^- + A \rightarrow e^- + A^*$
Ionizace	$e^- + A \rightarrow 2 e^- + A^+$
Ionizace s disociací	$e^- + AB \rightarrow 2 e^- + A + B^+$
Disociace	$e^- + AB \rightarrow e^- + A^* + B^*$
Záchyt elektronu s disociací	$e^- + AB \rightarrow A + B^-$
Polární disociace	$e^- + AB \rightarrow e^- + A^+ + B^-$
Radiační zachycení elektronu	$e^- + A \rightarrow A^- + h\nu$
Radiační rekombinace	$e^- + A^+ \rightarrow A + h\nu$
Vyražení elektronu	$e^- + A^- \rightarrow 2e^- + A, e^- + AB^- \rightarrow 2e^- + AB$
Reakce tří částic	$e^- + A + M \rightarrow A^- + M$
Rekombinace tří částic	$2e^- + A^+ \rightarrow e^- + A$
Kolize těžkých částic (kolize neutrálních částic s ostatními částicemi)	
Elastická srážka	$A + B \rightarrow A + B$
Excitace	$A + B \rightarrow A^* + B$
Ionizace	$A + B \rightarrow e^- + A^+ + B$
Transfer	$A^* + B \rightarrow A + B^*$
Asociativní oddělení elektronu	$A^- + B \rightarrow e^- + AB$
Penningova ionizace	$A^* + B \rightarrow e^- + A + B^+$
Asociativní ionizace	$A + B \rightarrow e^- + AB^+$
Chemická reakce	$A + BC \rightarrow AB + C$
Kolize těžkých částic (kolize iontů s ostatními částicemi)	

Elastická srážka	$A^+ + B \rightarrow A^+ + B$
Excitace	$A + B \rightarrow A^+ + B^*$
Ionizace	$A^+ + B \rightarrow e^- + A^+ + B^+$
Resonanční transfer náboje	$A^+ + A \rightarrow A + A^+$
Disrezonanční transfer náboje	$A^+ + B \rightarrow A + B^+$
+/- rekombinace iontů	$A^- + B^+ \rightarrow A + B^*$
Disociativní rekombinace	$e^- + AB^+ \rightarrow A^* + B$
Reakce iont/molekula	$A^+ + BC \rightarrow AB^+ + C$

Fragmenty a volné radikály mohou reagovat a vzájemně terminovat, nebo tvořit řetězovité intermediáty v plynném stavu, které jsou následně deponovány na povrch substrátu. Polymerace indukovaná plazmou je v podstatě polymerace molekul s nenasycenými vazbami C-C indukovaná volnými radikály. Jako přesnější termín je však uváděn výraz PECVD (*Plasma enhanced chemical vapor deposition*). Spočívá v nanášení tenkých vrstev plazmatických polymerů z plynné fáze na pevný substrát v prostředí studeného plazmatu, přičemž plazma poskytuje energetický zdroj iniciující stupňovitou reakci.

### 2.5.2.2. Povrchové reakce

Ve většině případů samotná plazmová polymerace neprobíhá v plynném stavu, ale jako polymerace intermediátů kondenzujících na povrchu substrátu za přítomnosti plazmatu, přičemž charakter jednotlivých povrchových reakcí se značně liší (viz. Tab. 2.6) [26, 32, 35, 36].

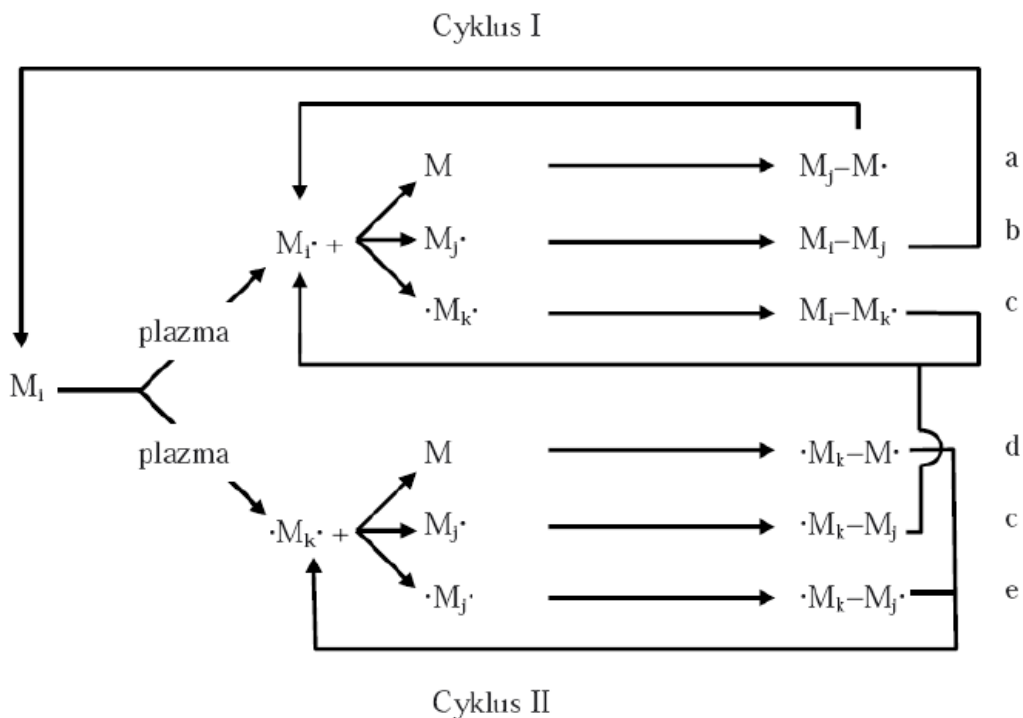
**Tab. 2.6:** Povrchové reakce plazmových polymerací [27].

Typ reakce	Popis	Důkaz
$AB + C_{solid} \rightarrow A + BC_{vapor}$	Leptání	Eroze materiálu
$AB \rightarrow A + B_{solid}$	Depozice	Formování tenké vrstvy
$e^- + A^+ \rightarrow A$	Rekombinace	Ztrátový proces
$A^* \rightarrow A$	De-excitace	
$A^* \rightarrow A^+ + e^-$ (z povrchu)	Sekundární emise	Augerovy elektrony

### 2.5.2.3. Cyklický charakter plazmových polymerací

Yasuda předpokládá, že mechanismus plazmové polymerace je rychlý stupňovitý proces dle schématu znázorněného na Obr. 2.8. Vznik biradikálů lze nepravděpodobněji vysvětlit pomocí dvojnásobné eliminace vodíku. Následné reakce monoradikálů a biradikálů přibližuje základní schéma aktivace monomeru v plazmatu, interakce radikálů a jejich reaktivace. Monoradikál  $M_i \cdot$  reaguje s monomerem za vzniku radikálu  $M_j-M \cdot$  (reakce a). Monoradikál  $M_i \cdot$  rekombinuje s monoradikálem  $M_j \cdot$  za vzniku neutrální molekuly  $M_i-M_j$  (reakce b) nebo rekombinuje s biradikálem  $\cdot M_k \cdot$  za vzniku monoradikálu  $M_i-M_k \cdot$  (reakce c). Biradikál  $\cdot M_k \cdot$  s monomerem tvoří nový biradikál  $\cdot M_k-M \cdot$  (reakce d). Biradikál  $\cdot M_k \cdot$  rekombinuje s biradikálem  $\cdot M_j \cdot$  za vzniku nového biradikálu  $\cdot M_k-M_j \cdot$  (reakce e).

Nová neutrální molekula  $M_i-M_j$  je opět aktivována v plazmatu na mono/biradikál a opakuje se proces I. cyklu. Nové mono- a biradikály rekombinují na větší radikály ve II. cyklu [26, 36-38].



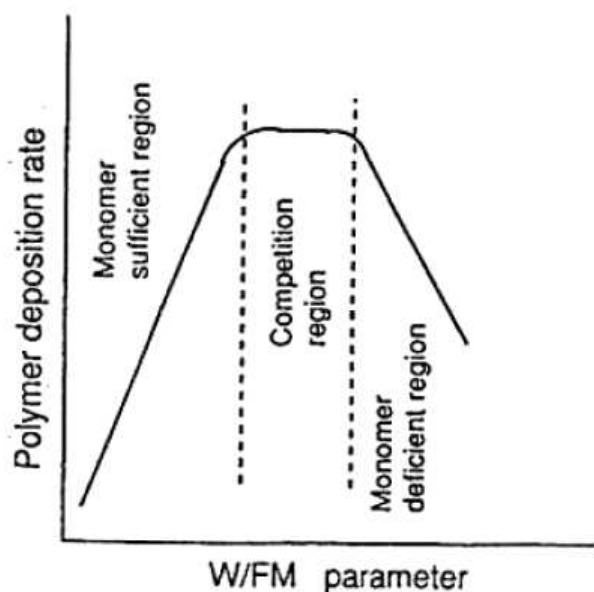
**Obr. 2.8:** Základní bicycklý mechanismus plazmových polymerací [38].

V konečném důsledku dochází k depozici polymeru na povrch substrátu a stěny reaktoru. Plazma však působí na nadeponovaný polymer po celou dobu procesu, což může vyvolat zpětné uvolnění polymeru tzv. ablaci. Vzájemná rovnováha procesů depozice a ablace je určujícím faktorem pro stanovení depoziční rychlosti. Rovnováhu lze ovlivnit především nastavením výkonu výboje [26].

Výsledkem plazmové polymerace je často silně zesíťovaná struktura s krátkými rozvětvenými řetězci. V mnoha případech je uvnitř sítě zachyceno velké množství radikálů, které nemohou jednoduše rekombinovat a při následném vystavení plazmového polymeru vzdušné atmosféře dochází ke stárnutí vlivem reakcí volných radikálů se vzdušným kyslíkem a vodní párou [26, 32].

#### 2.5.2.4. W/FM parametr

Fragmentační proces monomeru závisí také na množství dodané elektrické energie, množství přiváděného monomeru a místě interakce monomeru s plazmatem. Kontrolní parametr W/FM ( $W$  - výkon generátoru, [W];  $F$  - zaváděný monomer, [mol·s<sup>-1</sup>];  $M$  - relativní molekulová hmotnost monomeru, [kg·mol<sup>-1</sup>]) stanovuje ideální podmínky pro polymeraci (*Competition region*) a podmínky s nízkou, nebo naopak vysokou koncentrací monomeru (*Sufficient, deficient region*), (viz. Obr. 2.9) [39].



**Obr. 2.9:** Schéma depoziční rychlosti plazmového polymeru [39].

## 2.6. Povrchové úpravy skleněných vláken

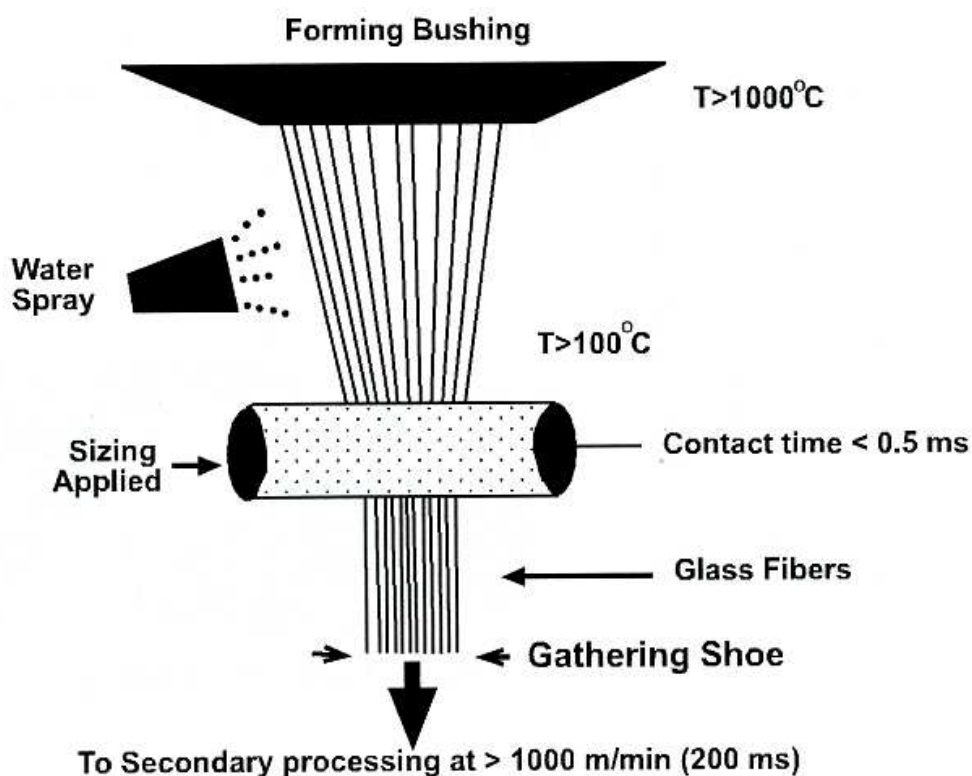
### 2.6.1.1. Komerční aplikace povrchových úprav

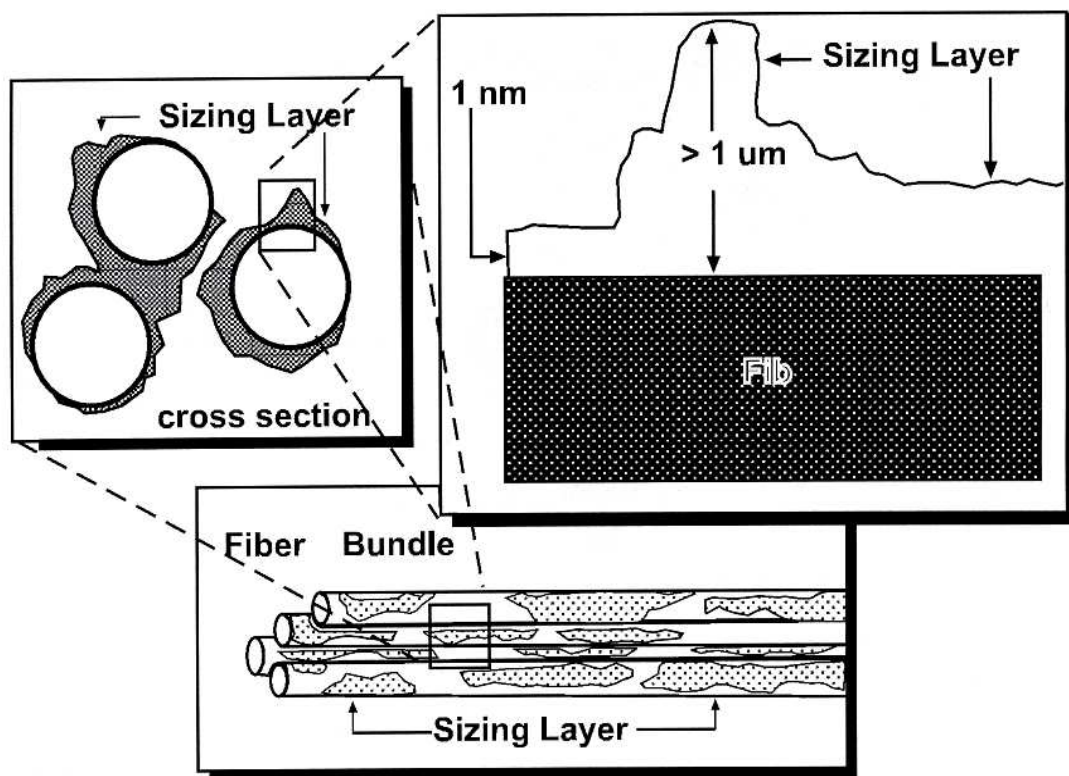
Povrchové úpravy skleněných vláken aplikované chemicky pomocí roztokových úprav vykazují mnoho užitných rysů zahrnujících lubrikaci a poskytnutí vláknové integrity při jejich výrobě a zprostředkování chemické kompatibility s organickými matricemi. Většina povrchových úprav zahrnuje přinejmenším dvě složky: organokovové vazebné činidlo a polymerní sloučeninu tvořící povrchový film. Dalšími složkami mohou být modifikující příměsi (Tab. 2.7). Povrchová úprava je na vlákno nanášena aplikačním válečkem ve velmi krátkém kontaktním čase (Obr. 2.10) a u komerčně vyráběných vláken tvoří 0,2 - 2 % jejich hmotnosti (vyjádřeno pomocí LOI). Množství povrchové úpravy finálně závisí na její koncentraci v aplikačním roztoku (obvykle 3 – 10 hm. %) a ztrátách způsobených kontaktem vláken během jejich následného zpracování a navíjení. Výsledná tloušťka a uniformita povrchové vrstvy závisí především na povaze filmotvorné látky (tvoří majoritní část aplikačního činidla), vzájemné kompatibilitě jednotlivých složek a LOI. Povrchově analytické metody ukazují, že povrchový film komerčně upravovaných vláken je obvykle značně heterogenní, s tloušťkou filmu kolísající od 10 nm do více než 1  $\mu\text{m}$ . Obr. 2.11 schematicky znázorňuje charakter povrchové vrstvy svazku s komerční úpravou [1, 3, 9].



**Tab. 2.7:** Povrchové úpravy GF – modifikující komponenty a jejich funkce [3].

Modifikující komponenta	Funkce	Chemické složení
Filmotvorné sloučeniny	Kompatibilizace s matricí, ochrana vláken, poskytnutí integrity vláken	PVAc, epoxidy, polyestery, aj.
Lubrikanty	Ochrana vláken, vylepšení zpracovatelnosti	Imidazoly, pentaamin stearáty, uhlovodíkové vosky, minerální oleje, aj.
Vazebná činidla	Redukce hydratační degradace, tvorba vazeb mezi sklem a polymerní matricí	Organosilany, chromáty, titanáty, zirkonáty
Antistatické modifikátory	Redukce tvorby statického náboje v důsledku adsorpce vlhkosti	Halidy, kvarterní amoniové sloučeniny
Nukleační činidla	Zvýšení počtu sférolitů v semikrystalických matricích	Maleovaný PP
Surfaktanty	Emulzifikace pryskyřic, odpěňování, úprava viskozity	Glykoly, ethery
Kyseliny, zásady	Úprava pH	Kyselina octová, hydroxid amonný

**Obr. 2.10:** Zjednodušené schéma aplikace povrchové vrstvy na skleněná vlákna [3].



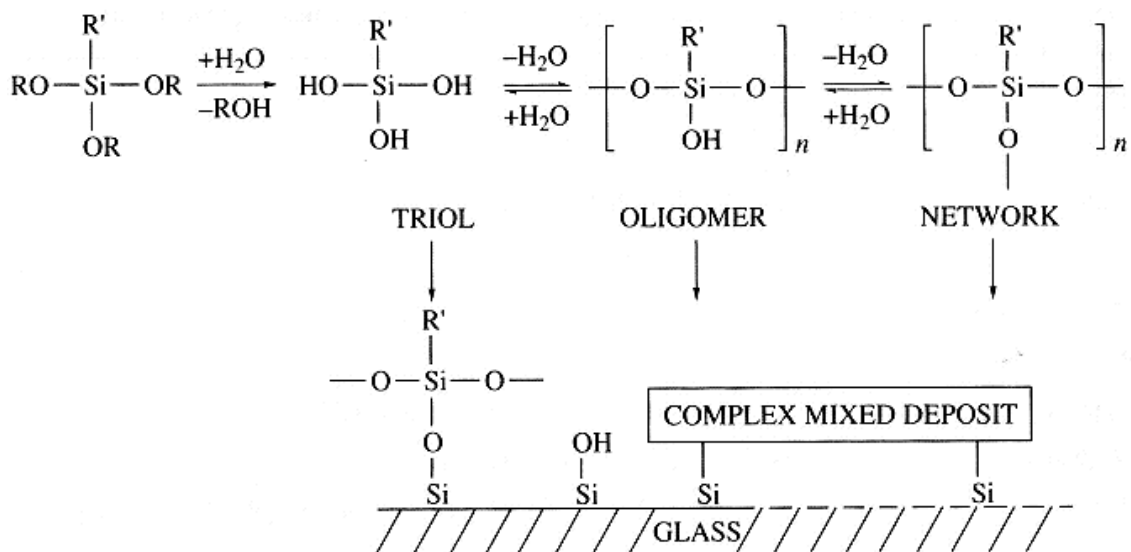
**Obr. 2.11:** Idealizované zobrazení neuniformní distribuce komerční povrchové úpravy na povrchu svazku skleněných vláken [3].

#### 2.6.1.2. Organosilanová vazební činidla

Surová skleněná vlákna bez povrchové úpravy podléhají adsorpci molekul vody na svůj povrch a současně dochází k tvorbě vodíkových můstků mezi adsorbovanou vodou a některými oxidy ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Tím se významně snižuje povrchová energie vláken, což vede k významnému snížení smáčivosti polymerní matricí [21]. Z toho důvodu byly vyvinuty postupy, při nichž jsou na povrch vláken nanášeny organokovové sloučeniny, které s ostatními modifikujícími složkami zajišťují povrchovou ochranu a tvorbu kovalentních vazeb napříč mezifází. Vysokou perspektivu prokázala zejména modifikace organosilanovými vazebními činidly. Jejich vývoj je založen na konceptu chemické reaktivity mezi anorganickými substráty a organickou matricí. Dle teorie chemické vazby působí bifunkční silanové molekuly jako prvek poskytující chemickou vazbu s povrchem skleněných vláken pomocí siloxanových můstků, a současně jsou vázány k polymerní matrici díky přítomným organickým funkčním skupinám. Díky přítomným kovalentním vazbám je tedy zajištěna kontinuita přechodu vlákno/matrice. Kompatibilita s různými druhy matric je umožněna díky variabilitě koncových funkčních skupin (hydroxy, vinyl, amino, thio, alkyl, ethoxy, Cl, aj.). Povrchová úprava organosilany navíc přináší zvýšení adheze, a tím i vyšší pevnost kompozitu beze změny jeho houževnatosti [9, 40].

Obecným principem je hydrolytický přechod silanu na silanol reakcí koncových skupin ve vodném prostředí následovaná chemisorpcí silanolu na povrch vlákna. Dalším krokem je kondenzace a spojení silanolů do polysiloxanové sítě, chemicky vázané k povrchu vlákna, s uhlovodíkovými zbytky směřujícími od vlákna (Obr. 2.12) [9, 21, 23, 41].

Nevýhodou organosilanové vazby je její hydrolytická nestabilita, kdy při zvýšené koncentraci vody v systému dochází k hydrolyticky iniciovanému rozpadu vazeb, které se při kondenzaci obnovují jen částečně, v důsledku čehož se snižuje pevnost a modul pružnosti v tahu [42, 43].



Obr. 2.12: Hydrolýza a polymerace organosilanů [41].

### 2.6.1.3. Povrchové úpravy připravované metodou sol-gel

Metoda sol-gel umožňuje přípravu tenkých povrchových vrstev o vysoké homogenitě zajištěné smícháním komponentů v iniciační směsi na molekulární úrovni. Metoda je vhodná zejména pro přípravu biomembrán vázaných na povrch vláken využívaných pro medicínské aplikace. Membrány jsou připravovány hydrolýzou a polykondenzací organokovů na povrchu vláken ošetřenými oxysilany. Derivatizace povrchu vláken eliminuje především nespecifickou adsorpci. Tenká vrstva reaktantů uchycená gelem během přípravy je deponována na povrch skleněného vlákna. Inovací je zejména velký povrch, kdy jsou externí činidla prosakující strukturou membrány v maximálním kontaktu se sloučeninami vázanými na povrchu vlákna [44].

### 2.6.1.4. Plazmová polymerace organosilanů

Plazmovou polymerací lze připravit celou řadu materiálů s velice variabilními vlastnostmi. Polymerní filmy organosilanů deponované metodou PECVD za nízkých tlaků vykazují zajímavé mechanické, dielektrické a strukturální vlastnosti, které lze optimalizovat při procesu depozice. Efektivně lze pomocí nastavení depozičních podmínek (výkon, tlak) řídit chemickou strukturu (organický/anorganický charakter), míru sesíťování, morfologii povrchu, mechanické vlastnosti a reaktivitu s různými typy vláken a matric. Lze připravit hydrofilní nebo hydrofobní plazmové polymery a upravovat tak schopnost smáčení vláken. Významným vylepšením oproti konvenčním metodám (mokré chemické procesy) je, díky nízkým procesním tlakům, příprava tenkých vrstev v téměř bezvodém prostředí, což se významně projeví v hydrolytické stabilitě vazby vlákno-matrice. V současné době jsou plazmové polymery na bázi organosilanů využívány jako ochranné filmy, optické filtry, vrstvy s nízkou dielektrickou konstantou a jako mezivrstvy deponované na povrch organických i anorganických vláknových výztuží v polymerních kompozitech [21, 45, 46].

Nejvyužívanější typy organosilanů pro plazmovou polymerace shrnuje Tab. 2.8.

**Tab. 2.8:** Nejvyužívanější typy organosilanů pro plazmové polymerace.

Monomer	Strukturní vzorec	Zkratka	Reference
Silan	$\text{SiH}_4$	-	[47-49]
Tetramethylsilan	$\text{Si}-(\text{CH}_3)_4$	TMS	[50-52]
Hexamethyldisilan	$(\text{CH}_3)_3\text{-Si-Si}-(\text{CH}_3)_3$	HMDS	[53-55]
Tetravinylsilan	$\text{Si}-(\text{CH}=\text{H}_2\text{C})_4$	TVS	[45, 46, 56-59]
Vinyltriethoxysilan	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH-Si}-(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	VTES	[56, 60, 61]
Vinyltrimethylsilan	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH-Si}-(\text{CH}_3)_3$	VTMS	[56, 62]
Tetraethoxysilan	$\text{Si}-(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	TEOS	[63, 65]
Methyltrimethoxysilan	$(\text{CH}_3)\text{-Si}-(\text{OCH}_3)_3$	MTMOS	[66-68]
Tetramethyldisiloxan	$\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{-Si-O-Si}-(\text{CH}_3)_2\text{H}$	TMDSO	[69, 70]
Hexamethyldisilazan	$(\text{CH}_3)_3\text{-Si-N-Si}-(\text{CH}_3)_3$	HMDS	[71-73]
Hexamethyldisiloxan	$(\text{CH}_3)_3\text{-Si-O-Si}-(\text{CH}_3)_3$	HMDSO	[74-76]

## 2.7. Charakterizace tenkých vrstev

K charakterizaci tenkých vrstev lze využít širokou škálu technik zahrnujících: FTIR, XPS, AES, SIMS, NMR, ESR, ERDA, RBS, NRA, DSC, TGA, XRD, SEM, AFM aj.

Nejvyužívanějšími jsou zejména FTIR, XPS, RBS, ERDA, SEM a AFM. Ke studiu elektrických vlastností lze využít např. dielektrickou spektroskopii. Techniky pro charakterizaci optických vlastností zkoumaných ve viditelném spektru využívají zejména transmisí, absorpci a elipsometrická měření. Pro měření mechanických vlastností lze efektivně využít nanoindentaci. Strukturu povrchu lze taktéž posoudit pomocí široké škály mikroskopických technik.

### 2.7.1. Vybrané mikroskopické metody

#### 2.7.1.1. Optická mikroskopie (OM)

Optická mikroskopie je nejstarší mikroskopická technika využívaná již od 17. století. Optický mikroskop využívá viditelné spektrum světla a soustavu čoček zvětšující pozorovaný objekt. Kontrast je vytvořen na základě absorpce světla vzorkem, přičemž dochází k jeho rozptylu, polarizaci nebo difrakci. Rozlišení optického mikroskopu je omezeno difrakční podmínkou:

$$R \approx \frac{\lambda}{2n}, \text{ kde} \quad (2.7)$$

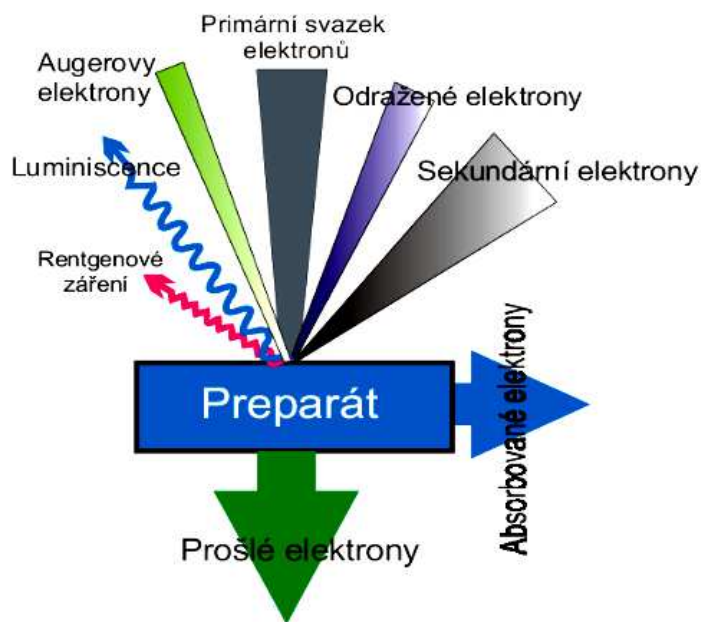
$R$  je minimální rozměr objektu zobrazeného optickou soustavou při použití světla s vlnovou délkou  $\lambda$  [nm] a  $n$  je index lomu okolního prostředí. Rozlišovací limit optického mikroskopu leží v rozmezí 200 – 300 nm. Hranici rozlišovacího limitu je možné překonat, a to díky efektům blízkého pole. Obraz je nejčastěji pozorován okem nebo zaznamenáván fotograficky či digitální kamerou.

Optický mikroskop sestává z osvětlovací části, stolku pro umístění vzorku a části zobrazovací. Osvětlovací část tvoří zdroj světla a fokusační čočky, zobrazovací část je tvořena objektivem se soustavou čoček a okulárem. Samotný mikroskop může obsahovat i různé doplňkové prvky: kompenzátor, polarizátor světla, různé druhy filtrů aj. Stereomikroskopy obsahují dva nezávislé optické systémy, díky čemuž je dosaženo zobrazení zkoumaného objektu ve 3D. Současné mikroskopy využívají taktéž propracovaného softwaru, který umožňuje pracovat s obrazovým materiálem [77].

### 2.7.1.2. Skenování elektronová mikroskopie (SEM)

SEM je v současnosti nejvyužívanější metodou pro charakterizaci povrchu tenkých vrstev. Jeho výhodou je vysoké rozlišení (v řádu jednotek nm) a kvalita pořízených snímků. Nevýhodou je potřeba pokovovat nevodivé povrchy vzorků, což omezuje další analýzy vzorku.

Mikroskop sestává z elektronového děla, které emituje proud elektronů dopadajících na povrch vzorku. Elektrony jsou emitovány z katody (wolfram, LaB<sub>6</sub>, Schottkyho autoemisní zdroj) a urychlovány anodou směrem ke kondenzačním čočkám, které elektrony fokusují do proudu o průměru asi 1 nm. Skenování čočky proud elektronů vychylují, čímž je umožněno rastrování povrchu vzorku. Energie proudu elektronů dosahuje jednotek keV až cca 50 keV. Po dopadu elektronů na povrch jsou tyto elektrony zpomalovány a ztrácejí energii díky neelastickému rozptylu, který je způsoben interakcí s elektrony nebo krystalovou mřížkou vzorku. Primárně jsou detekovány sekundární elektrony s příslušnou energií opouštějící vzorek (viz. Obr. 2.13). Současně může být elektronový mikroskop vybaven i detektory schopnými zaznamenávat rentgenové záření vznikající při interakci elektronů s povrchem vzorku a případně i jiné signály (např. teplo a elektrický proud procházející vzorkem) [78].



**Obr. 2.13:** SEM – interakce primárních elektronů s preparátem [79].

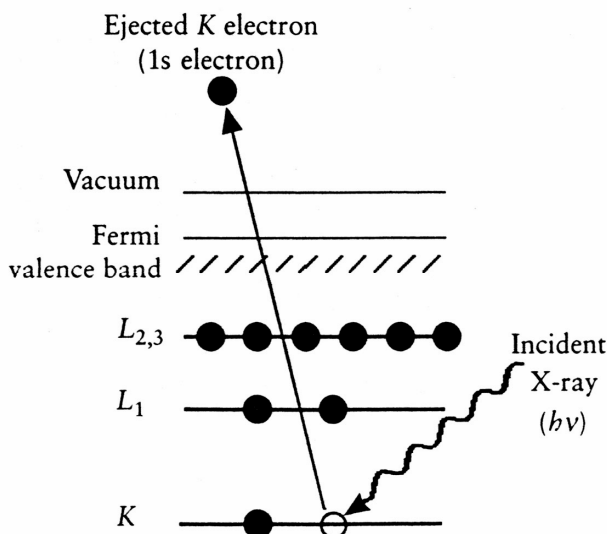
Nízkoenergetické sekundární elektrony pocházející z hloubky několika angstromů umožňují získat základ zobrazení nerovinného povrchu ve vysoké kvalitě, přičemž právě nerovnost povrchu umožňuje emisi většího počtu sekundárních elektronů, a to díky přítomnosti větší emisní plochy interakčního objemu oproti čistě horizontálnímu povrchu. Špatně odražené primární elektrony o vysoké energii (viz. Obr. 2.13) mohou na druhou stranu poskytnout užitečný kontrast mezi oblastmi materiálu s výraznou odlišností v atomovém čísle. Pokud však primární elektrony pocházejí z podstatně větší hloubky než elektrony sekundární, je topografická informace pouze minimální. Detekcí rentgenového záření lze získat informace o kvalitativním i kvantitativním elementárním složení [78].

## 2.7.2. Vybrané techniky studia chemických vlastností

Tyto techniky slouží k určení a charakterizaci prvkového složení, nebo typů chemických vazeb, v povrchové vrstvě materiálu. Nejčastěji využívanými metodami jsou infračervená spektroskopie (FTIR), Ramanova spektroskopie, hmotnostní spektroskopie sekundárních iontů (SIMS), detekce vyražených iontů (ERDA) a Rutherfordův zpětný rozptyl (RBS). Povrchově nejcitlivější jsou metody využívající detekci elektronů vyražených nebo uvolněných z vnitřních elektronových vrstev atomů, tj. fotoelektronová spektroskopie (XPS) a spektroskopie Augerových elektronů (AES).

### 2.7.2.1. Fotoelektronová spektroskopie (XPS)

Při využití techniky XPS je povrch vzorku ozařován nízkoenergetickým rentgenovým zářením. Pro generaci rentgenového záření je využíváno hořčíkové nebo hliníkové anody bombardované vysokoenergetickým proudem elektronů. Energie paprsků rentgenového záření je pro jednotlivé anody charakteristická, u Mg anody 1254 eV, u Al anody 1487 eV. Záření dopadající na povrch vzorku interaguje s elektrony lokalizovanými v hladinách v blízkosti jádra atomu. Pokud je energie záření vyšší než vazebná energie elektronu, je elektron následně z atomu vyražen (viz. Obr. 2.14). Vzhledem k faktu, že rozdílné atomy mají rozdílné elektronové vazebné energie, je možné na základě měření energie vyražených elektronů určit prvkové složení povrchových vrstev vzorku. Současně je vazebná energie vyražených elektronů ovlivněna i chemickým složením okolí atomu. Z toho důvodu lze pomocí XPS stanovit i provizorní informace o chemické povaze zkoumaného materiálu [80].



**Obr. 2.14:** Schematické znázornění XPS procesu zobrazující fotoionizaci atomu vlivem vyražení 1s elektronu [81].

Díra po vyraženém elektronu bývá zaplněna elektronem z vyšší elektronové hladiny za současného vyzáření kvanta charakteristického rentgenového záření o energii rovné rozdílu energií zainteresovaných hladin, případně je takto vyzářená energie předána dalšímu elektronu na stejné nebo vyšší hladině, který následně opouští atom. Tento typ elektronu je nazýván Augerovým elektronem. Tyto dva uvedené relaxační jevy jsou v podstatě dva navzájem si konkurující procesy. V případě elektronových hladin blízkých jádru atomu ( $E_b < 2$  eV), se kterými XPS pracuje, je Augerův jev pravděpodobnější. Detekce Augerových elektronů je však důležitější zejména v metodě AES.

Měření XPS vyžaduje velmi vysoké vakuum (UHV, minimálně  $10^{-8}$  Pa). Rozsah detekované kinetické energie elektronů bývá 250 – 1500 eV. Aby měl elektron energii spadající do tohoto intervalu, musí pocházet maximálně z prvních 4 až 8 atomárních monovrstev. Pokud elektron pochází z hlubších vrstev, je velmi pravděpodobné, že přijde o část energie vlivem neelastických srážek. Energie takového elektronu pak činí jen několik jednotek eV. Z tohoto důvodu je XPS velmi citlivá metoda, kdy 85 % signálu pochází z hloubky menší nebo rovné vlnové délce dopadajícího rentgenového záření [80, 81].

### 2.7.2.2. Rutherfordův zpětný rozptyl a detekce vyražených atomů (RBS a ERDA)

Tato charakterizační technika tenkých vrstev využívá vysoce energetické (MeV) ionty s nízkou hmotností, které penetrují substrát až do hloubky několika mikrometrů. Zajímavým faktem je, že paprsky iontů způsobují pouze zanedbatelné odprašování povrchové vrstvy, svoji energii ztrácejí spíše elektronickou excitací a ionizací cílových atomů. Tyto elektronické kolize jsou natolik početné, že lze energetickou ztrátu považovat za kontinuální s hloubkou průniku. V některých případech penetrují rychle se pohybující ionty o nízké hmotnosti (obvykle  $^4\text{He}^+$ ) oblast elektronového mraku cíleného atomu a kolidují s jeho jádrem. Výsledný rozptyl způsobený Coulombovými odpudivými silami mezi jádrem a dopadajícím iontem je znám jako Rutherfordův rozptyl.

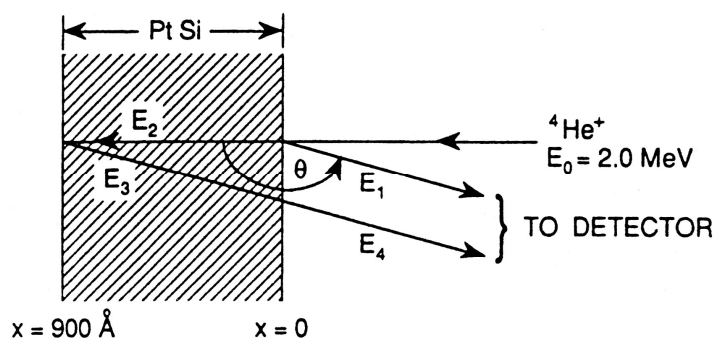
V principu dopadá iont o hmotnosti  $M_0$  a energii  $E_0$  na povrch substrátu, kde koliduje s povrchovým atomem o hmotnosti  $M$  a získává energii  $E_1$  (viz. Obr. 2.15). Kolize je nezávislá vůči elektronové konfiguraci a chemickým vazbám cíleného atomu, závisí pouze na hmotnosti a energiích zúčastněných částic. Energie iontu po srážce s cíleným atomem je vypočítána na základě rovnice:

$$E_1 = \left[ \frac{(M^2 - M_0^2 \sin^2 \theta)^{\frac{1}{2}} + M_0 \cos \theta}{M_0 + M} \right]^2 E_0, \text{ kde} \quad (2.8)$$

$\theta$  vyjadřuje rozptylový úhel. Pro kombinaci  $M$ ,  $M_0$  a  $\theta$  platí, po zahrnutí kinematického faktoru  $K_M$ , rovnice vztahující energii odražených iontů k energii iontů dopadajících:

$$E_1 = K_M E_0 \quad [80]. \quad (2.9)$$

Měřením energie a počtu zpětně rozptýlených iontů He lze tímto způsobem získat informace o druhu a koncentraci cílových atomů. Bez citelného poškození vzorku lze taktéž získat informace o jejich hloubkové distribuci [80].



**Obr. 2.15:** Geometrie rozptylu a vyjádření energie dopadajícího a zpětně rozptýleného iontu  $^4\text{He}^+$  (PtSi, hloubka 900 Å) [80].

V případě metody ERDA jsou analyzovány atomy vyražené vysoce energetickými ionty (MeV). Vzhledem k tomu, že je senzitivita metody ERDA přibližně stejná pro všechny cílené atomy, využívá se pro stanovení lehkých atomů, zejména pro stanovení vodíku, nebo jako

nástroj pro získávání informací, které nelze získat pomocí RBS nebo jiné standardní techniky. Při měření jsou detekovány jak vyražené atomy, tak zpětně odražené ionty, přičemž se jejich energetická spektra vzájemně překrývají. Pro identifikaci vyražených atomů jsou využívány dvě metody:  $\Delta E - E$  a metoda TOF (*time of flight*). Metoda  $\Delta E - E$  využívá charakterizace specifických energetických ztrát ( $\Delta E$ ) detekovaných částic a stejné energie rozdílných druhů iontu, což umožňuje stanovení atomového čísla pomocí zjištění „efektivního náboje“ částice. Metoda TOF rozlišuje různé rychlosti částic o stejné energii. Individuální energetická spektra mohou být kvantitativně transformována jako odpovídající koncentračně hloubkový profil, přičemž hloubka, ze které vyražené částice pochází, koreluje s jejich energií a koncentrací analyzovaných atomů [80].

V principu koliduje iont s atomovým číslem  $Z_1$ , hmotností  $M_1$  a energií  $E_1$  s cíleným atomem o atomovém čísle  $Z_2$  a hmotnosti  $M_2$ , předává mu energii  $E_2$ , která způsobí vyražení atomu pod úhlem  $\theta$ . Předaná energie je dána rovnicí:

$$E_2 = K_R E_1, \quad (2.10)$$

z derivace podle zachování energie a hybnosti vyplývá kinetický faktor  $K_R$ :

$$K_R = \frac{4M_1M_2}{(M_1 + M_2)^2} \cos^2 \theta. \quad (2.11)$$

Zpětně rozptýlené ionty, pod úhlem  $\theta$ , mají energii:

$$E_S = K_S E_1, \text{ kde} \quad (2.12)$$

$K_S$  vyjadřuje kinematický faktor pro elastický rozptyl [80].

Vysoce energetické ionty (jednotky až stovky MeV) jsou produkovány iontovým akcelerátorem (obvykle typu Van der Graaff). Měření probíhá při vysokém vakuu (méně než  $10^{-4}$  Pa). Energie vyražených atomů a rozptýlených iontů jsou měřeny bariérovým detektorem a zpracovávány multikanálovým analyzátozem. Jako detekční limit je uváděna hodnota  $10^{14}$  atomů vodíku na  $\text{cm}^2$ . Smysluplný odhad maximální citlivosti a rozlišovací schopnosti vztahené k kloubce průniku iontů nelze přesně uvádět, závisí na rozsahu použitých iontových projektilů a energiích vyražených částic, stejně jako na použitém detekčním systému [80].

### 2.7.2.3. Infračervená spektroskopie (FTIR)

Infračervená spektroskopie (IR) je univerzální nedestruktivní experimentální technika s možností testování vzorků v pevné, kapalné nebo plynné fázi. U analyzovaného materiálu dochází vlivem pohlcení IČ záření o různé vlnové délce ke změnám rotačně vibračních energetických stavů v závislosti na změnách dipólového momentu. Získané hodnoty vibračních energií korespondují s molekulovou strukturou (pevností chemických vazeb, molekulovou geometrií a hmotnostmi jader). Díky tomu lze, vedle kvalitativní a kvantitativní analýzy, využít IR k výzkumu molekulové dynamiky, chemických vlastností molekul, vlivu prostředí na studované molekuly aj.

V rámci IR spektroskopického rozsahu ( $200\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ ) je záření charakterizováno vlnočtem  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ], vztaheným k vlnové délce  $\lambda$  [ $\mu\text{m}$ ], frekvenci  $\nu$  [ $\text{s}^{-1}$ ] a úhlové frekvenci  $\omega$  [ $\text{s}^{-1}$ ].

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} = \frac{\omega}{2\pi \cdot c}, \text{ kde} \quad (2.13)$$

$c = 2,99 \cdot 10^8\text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  (rychlost elektromagnetického záření ve vakuu)

Mezi vlnočtem  $\tilde{\nu}$ , vlnovou délkou  $\lambda$ , frekvencí  $\nu$  a energií záření ( $E$ ) platí vztah:

$$E = h\nu = h \frac{c}{\lambda} = hc\tilde{\nu}, \text{ kde} \quad (2.14)$$

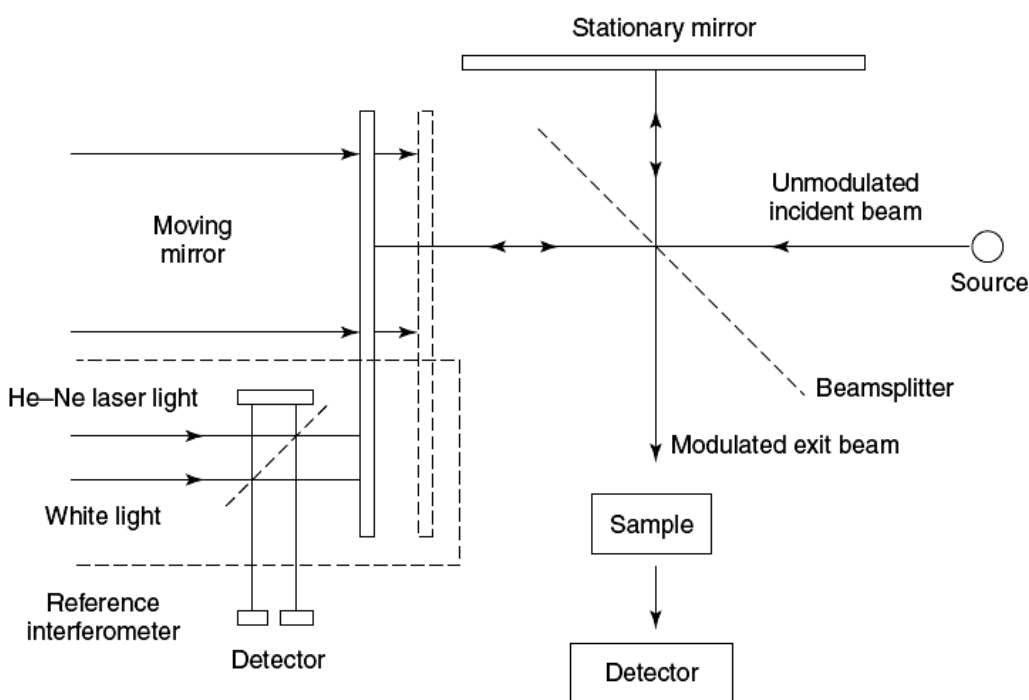


$h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$  (Planckova konstanta).

Podstatou IR je interakce oscilujícího elektrického vektoru infračerveného záření s vibračně oscilujícím dipólovým momentem. Dochází ke změně dipólového momentu molekuly (ke změně vazebné délky nebo vazebného úhlu, tzn. ke zvětšení amplitudy vibrace a ke zrychlení rotace molekuly). Důležitou skutečností je relativní nezávislost vibrací jednotlivých částí molekuly (funkčních skupin) na ostatních molekulových vibracích.

Výstupem měření je infračervené spektrum (většinou závislost absorpance infračerveného záření na vlnočtu), které ovšem není spojité, ale skládá se ze souboru diskrétních pásů. Důvodem je fakt, že jsou vibrační a rotační energie kvantovány [82].

Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR) je založena na principu interference záření mezi dvěma paprsky tvořícími interferogram. Interferometricky získaný signál je převáděn pomocí Fourierovi transformace na infračervené spektrum. Základem FTIR spektrometru je nejčastěji Michelsonův interferometr (základní komponenty viz. Obr. 2.16). Záření ze zdroje přichází na polopropustný dělič paprsků, který jednu polovinu paprsků propustí k pohyblivému zrcadlu, druhá se odráží směrem k pevnému zrcadlu. Paprsky se od obou vzájemně kolmých zrcadel zpětně odrážejí a na děliči paprsků se, podle polohy pohyblivého zrcadla, buď sčítají nebo odčítají (dochází k interferenci). Jak se mění optický dráhový rozdíl obou paprsků, signál dopadající na detektor generuje interferogram [83].



**Obr. 2.16:** FTIR – schéma Michelsonova interferometru [83].

## 2.7.3. Vybrané techniky studia fyzikálních vlastností

### 2.7.3.1. Spektroskopická elipsometrie

Elipsometrie je optická měřicí technika charakterizující reflexi (nebo transmissi) světla ve vztahu k měřenému vzorku. Klíčovým rysem elipsometrie je měření změny polarizace světla po odrazu od vzorku (nebo po průchodu vzorkem). Název elipsometrie vychází z faktu, že se polarizované světlo po odrazu od vzorku často stává elipticky polarizovaným. Pro jednu vlnovou délku a jeden úhel dopadu svazku jsou získávány dva parametry,  $\Psi$  (amplitudový poměr) a  $\Delta$  (fázový rozdíl), které popisující změnu polarizace světelných vln při odrazu od vzorku. V případě spektroskopické elipsometrie jsou  $\Psi$  a  $\Delta$  spektra měřena na základě měnící se vlnové délky světla v UV/VIS oblasti, ale využívány jsou i vlnové délky v oblasti infračerveného spektra [84].

Základem každého spektroskopického elipsometru je zdroj světla, generátor polarizace (PSG), vzorek, analyzátor stavu polarizace (PSA) a detektor světla. Pro výběr konkrétní vlnové délky využívá elipsometr bílého světla (Xe lampa) a monochromátor. V některých typech elipsometrů se nachází také detektorové pole, které rozštěpí světelný paprsek z PSG na jednotlivé vlnové délky. Každá z těchto vlnových délek je poté analyzována detektorem určeným pro danou vlnovou délku, což umožňuje měření celého spektra v jednom okamžiku (jedná se o tzv. *multiwave* měření).

Výhodou elipsometrie oproti jiným konvenčním metodám je vysoká přesnost měření a mimořádná citlivost na tloušťku materiálu ( $\sim 0,1 \text{ \AA}$ ). Na základě měření jsou získávány charakteristiky materiálu zahrnující jeho optické konstanty korespondující s mechanickými vlastnostmi a tloušťkou jednotlivých vrstev vzorku. Analýza elipsometrických dat však vyžaduje použití specifických modelů, přičemž, zejména v případě měření zcela nových materiálů, je tvorba modelů často velmi obtížná. Obr. 2.17 ukazuje vybrané fyzikálních vlastnosti, které mohou být stanoveny pomocí spektroskopické elipsometrie. Nejčastěji je využíváno přímého měření indexu lomu  $n$  a extinkčního koeficientu  $k$ . Z hodnot  $n$  a  $k$  je poté stanovován komplexní index lomu  $N$  definovaný dle rovnice:

$$N \equiv n - ik, \text{ kde } i = \sqrt{-1} \quad (2.15)$$

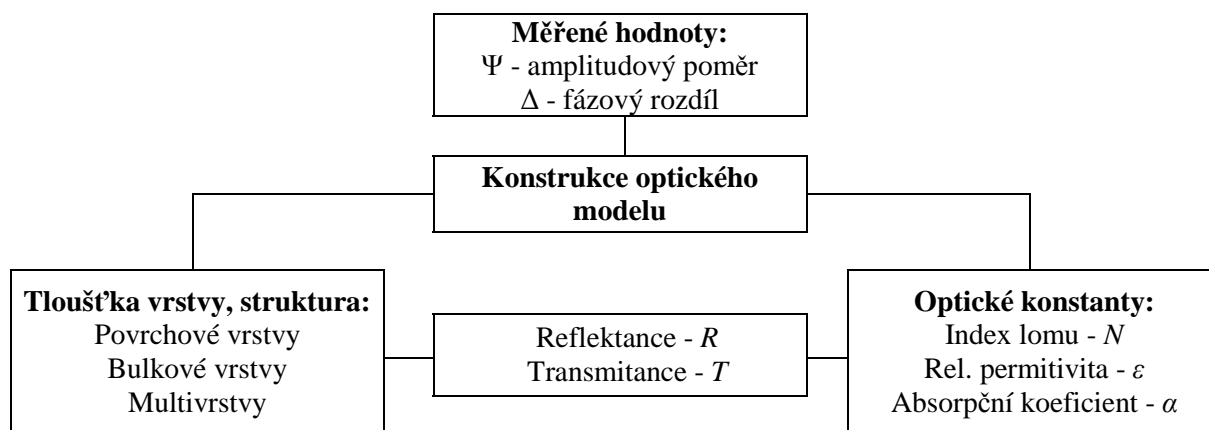
Z hodnot  $N$  a  $k$  lze vyjádřit relativní permitivitu  $\varepsilon$  (dříve dielektrická konstanta) a absorpční koeficient  $\alpha$ :

$$\varepsilon = N^2 \quad (2.16)$$

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (2.17)$$

Z optických konstant a tloušťky vzorku lze získat také reflektanci  $R$  a transmitanci  $T$  při různých úhlech dopadu světla. Při měření v UV/VIS oblasti lze pomocí absorpčního koeficientu  $\alpha$  a  $h\nu$  stanovit energii zakázaného pásu  $E_g$ . Pomocí spektrální analýzy optických konstant lze také určit povrchovou teplotu, složení slitiny, fázovou strukturu a velikost zrn krystalu. Při měření v infračerveném spektru je možné na základě přítomnosti volných elektronů nebo děr v dostatečné koncentraci ( $>10^{18} \cdot \text{cm}^{-3}$ ) stanovit některé elektrické vlastnosti jako je např. vodivost.

Spektroskopickou elipsometrii (*in situ*) lze využít i v rámci kontroly *real-time* procesů, kdy jsou spektra měřena kontinuálně během jednotlivých kroků procesu. Výhoda využití je markantní zejména u depozic multivrstevnatých systémů [84].

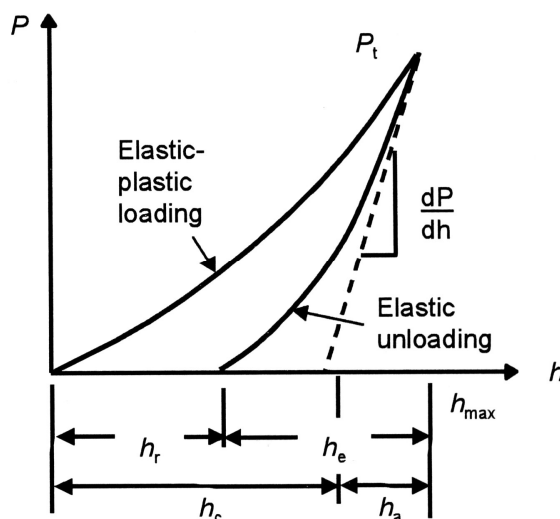


**Obr. 2.17:** Elipsometrické stanovení vybraných fyzikálních vlastností [84].

### 2.7.3.2. Nanoindentance

Nanoindentance je, zjednodušeně řečeno, indentační technika, kdy je hloubka penetrace měřena v nanometrické škále. Je výhodná zejména pro charakterizaci tenkovrstvých systémů a malých objemů materiálu za použití sférických nebo pyramidových indentačních hrotů s vysokou citlivostí na průnikovou hloubku. Měření je zejména modul pružnosti a tvrdost testovaného materiálu v závislosti na zatěžování indentoru a hloubce penetrace. Využívané jsou zátěžové síly v milinewtonech s rozlišením v jednotkách nanonewtonů. Hloubka penetrace se nejčastěji pohybuje ve stovkách nanometrů až mikrometru s rozlišením v jednotkách nanometrů [85].

Nanoindentance je prováděna definovaným hrotem (indentorem) zatlačovaným do materiálu elektromagnetickou nebo elektrostatickou silou, přičemž je jeho posun zaznamenáván kapacitními senzory. Při indentaci se zaznamenávají údaje o normálové síle aplikované na indentor ( $P$ ) a jeho posunu ( $h$ ). Odezva při zatěžování a odlehčování indentoru je zaznamenána jako indentační křivka (tzv. *load-displacement curve*), indentor se dostává do hloubky  $h_{max}$ , viz. Obr. 2.18. Po odlehčení se obnoví elastická deformace a v závislosti na tom, zda hrot způsobil plastickou deformaci, zůstane na povrchu materiálu otisk s hloubkou  $h_r$ . Z indentační křivky lze následně určit kontaktní hloubku  $h_c$ , modul pružnosti  $E$  a tvrdost zkoušeného materiálu  $H$  [86].



**Obr. 2.18:** Analýza indentační křivky dle Olivera a Pharra [86].

Nejvyužívanějším indentorem je hrot typu Berkovich. Kontaktní hloubka je dána rovnicí:

$$h_c = h_{\max} - \varepsilon \frac{P_{\max}}{dP/dh}, \text{ kde} \quad (2.18)$$

je  $\varepsilon$  parametrem závislým na tvaru hrotu (v případě hrotu Berkovich 0,75),  $P_{\max}$  maximální zatížení a  $dP/dh$  hodnota kontaktní tuhosti.

Redukovaný modul pružnosti kontaktu mezi hrotem a zkoušeným materiálem je možné zjistit z kontaktní tuhosti a kontaktní plochy hrotu  $A_c$ :

$$E_r = \frac{dP}{dh} \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{\sqrt{\pi}}{\sqrt{A_c}}, \quad (2.19)$$

přičemž lze redukovaný modul  $E_r$  vyjádřit pomocí Youngova modulu pružnosti  $E_s$  vztahem:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1-\nu^i)}{E_i} + \frac{(1-\nu^s)}{E_s}, \text{ kde} \quad (2.20)$$

$E_i$  je modul pružnosti indentoru,  $\nu^i$  jeho Poissonův poměr a  $E_s$  a  $\nu^s$  modul pružnosti a Poissonův poměr vzorku.

Tvrdoost vzorku lze stanovit na základě maximálního zatížení a plochy kontaktu indentačního hrotu:

$$H = \frac{P_{\max}}{A_c} \quad (2.21)$$

Při měření tvrdosti tenké vrstvy je důležité provádět měření v plně plastické zóně vrstvy. Všeobecně je však vliv substrátu zanedbatelný, pokud hloubka indentu nepřekračuje 10 % tloušťky vrstvy [86].

Možným rozšířením indentačního testu je vrypový test, pomocí kterého lze studovat adhezi povrchové vrstvy k substrátu, případně oteruvzdornost povrchu. V režimu vrypové zkoušky je indenter posouván po povrchu vzorku a zároveň do něj proniká podle nastaveného zátěžového programu. Při přecházení hrotu přes povrch substrátu jsou zaznamenávány normálové síly a laterální složky sil působící na hrot. Po přesáhnutí kritické hodnoty normálové síly dochází k určitému druhu porušení vrstvy, které se projevuje jako diskontinuita v průběhu měřených sil. Povahu tohoto jevu je často nutné vyhodnotit až po ukončení testu za pomoci mikroskopu nebo akustických detektorů. Z hlediska testování adheze jsou žádoucí projevy porušení vrstvy vedoucí k jejímu odstranění ze substrátu. Kvantitativní informace o adhezi vrstvy je poměrně snadno získatelná zaznamenáním kritické síly [86].

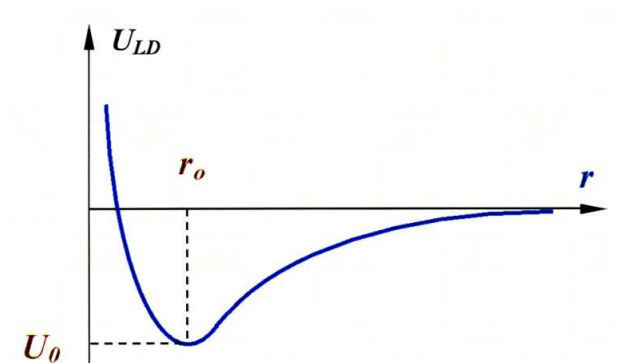
## 2.7.4. Vybrané techniky studia povrchových vlastností

### 2.7.4.1. Mikroskopie atomárních sil (AFM)

Technika AFM spadá pod metody skenovací sondové mikroskopie (SPM) a patří k progresivním metodám umožňujícím stanovení morfologie povrchu a lokálních vlastností pevných látek pod vysokým rozlišením. Principem AFM je měření různých interakčních sil (přitažlivých, odpuzivých, elektrostatických, van der Waalových) mezi hrotem, který je ukončením elastického ramínka, a povrchem vzorku. Interakční sílu měřenou pomocí AFM lze popsat na příkladu van der Waalových sil, kdy se potenciální energie mezi dvěma atomy vzdálenými od sebe o  $r$  dá aproximovat exponenciální funkcí, tzv. Lennard-Jonesovým potenciálem  $U_{LD}$ :

$$U_{LD}(r) = U_0 \left\{ -2 \left( \frac{r_0}{r} \right)^6 + \left( \frac{r_0}{r} \right)^{12} \right\}. \quad (2.22)$$

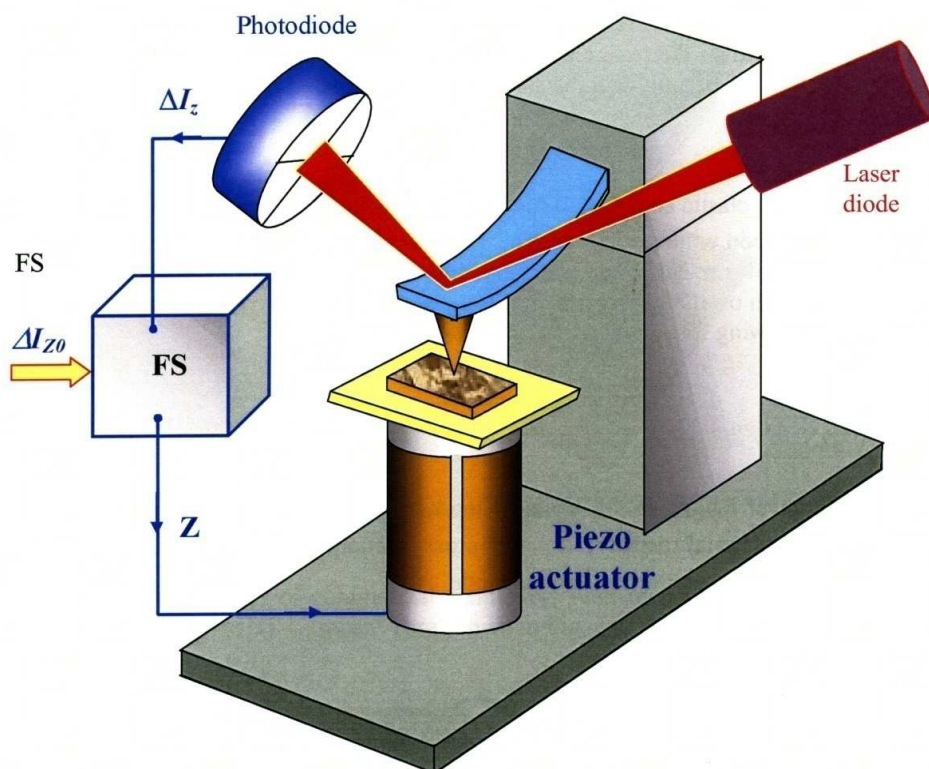
První člen součtu popisuje přitažlivost na dlouhé vzdálenosti způsobenou dipól-dipólovými interakcemi a druhý člen vyjadřuje odpudivé síly na krátkou vzdálenost. Parametr  $r_0$  je rovnovážnou vzdáleností mezi atomy s minimální energií (Obr. 2.19) [87].



**Obr. 2.19:** AFM – Lennard-Jonesův potenciál [87].

Při přibližování hrotu k povrchu vzorku začnou, od určitého bodu, na hrot působit přitažlivé síly, které způsobí prohnutí ramínka s hrotem k povrchu vzorku. Tento jev probíhá do okamžiku, než začnou převládat odpudivé síly (po překonání vzdálenosti  $r_0$ ). Tehdy se ramínko začne naopak prohýbat směrem od povrchu vzorku. Různé režimy AFM pracují v různých oblastech interakčních sil. V kontaktním módu je hrot umístěný velice blízko povrchu a projevují se odpudivé síly. Při největším gradientu přitažlivých sil pracuje nekontaktní mód a mezi těmito dvěma oblastmi se nachází pracovní oblast semikontaktního módu.

Detekce probíhá pomocí optického detekčního systému, který pracuje s laserem namířeným na odrazovou plochu ramínka umístěnou nad hrotem. Odražený laserový paprsek dopadá na citlivý fotodetektor. Na počátku je uživatelem nastavena výchozí hodnota ohybu ramínka, která odpovídá proudu generovanému v detektoru po dopadu laseru. Při skenování následně dochází k pohybu ramínka, a tím i změnám jeho výchylky a změnám v hodnotě generovaného proudu. Diferenciální hodnoty mezi aktuálním a původně generovaným proudem slouží systému zpětné vazby jako vstupní údaje pro udržení konstantní změny proudu pomocí piezoskenneru kontrolujícího vzdálenost mezi hrotem a povrchem vzorku tak, aby ohyb ramínka byl vždy stejný jako ohyb zadáný operátorem (jedná se o režim konstantní síly). Další možností je režim konstantní výšky, kdy hrot skenuje povrch vzorku s předdefinovanou výškou a zaznamenává se ohyb ramínka v každém sledovaném bodě (v tomto případě je systém zpětné vazby vypnutý). Zjednodušené schéma AFM mikroskopu viz. Obr. 2.20.



**Obr. 2.20:** Zjednodušené schéma AFM mikroskopu [87].

#### 2.7.4.2. Kontaktní profilometrie

Kontaktní profilometrie je poměrně jednoduchá metoda pro zjištění povrchové topografie vzorku na základě drsnosti jeho povrchu. Kontaktní profilometry využívají diamantový hrot, který vertikálně přejíždí přes povrch vzorku pod určenou zátěží (běžně 1 – 50 mg) a převádí analogový signál, získaný na základě vertikální výchylky hrotu, na signál digitální, který je dále zpracováván. Vertikální rozlišení je u typických profilometrů uváděno v jednotkách nm. Horizontální rozlišení závisí na velikosti hrotu a je kontrolováno pomocí skenovací rychlosti.

Výhodou kontaktní profilometrie je stanovení topografie povrchu i u znečištěných vzorků, kde nelze efektivně využít nekontaktních metod. Zároveň se jedná o přímou měřicí techniku nevyžadující jakékoliv modelování.

### 3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

#### 3.1. Použité materiály

##### 3.1.1. Polymerní matrice

Pro přípravu různých typů vzorků byly použity komerční nenasycené polyesterové pryskyřice Viapal HP 349 F isoftalového typu se zvýšenou kompatibilitou se skleněnými vlákny (Sirca S. p. A., Itálie) a Poly DS 183 B1 isoftalového typu (Skolit Kompozit spol. s r.o.). Obě pryskyřice jsou určeny zejména pro použití v pultruzních linkách a při ruční výrobě vláknových kompozitů. Vlastnosti pryskyřic uvádí Tab. 3.1 a Tab. 3.2.

**Tab. 3.1:** Základní vlastnosti využívaných pryskyřic v expedičním stavu.

Parametr	Viapal HP 349 F	Poly DS 183 B1
Viskozita (25 °C)	650 – 750 mPa·s	900 – 1100 mPa·s
Obsah styrenu	37 – 39 %	33 – 37 %

**Tab. 3.2:** Vlastnosti využívaných vytvrzených pryskyřic.

Parametr	Viapal HP 349 F	Poly DS 183 B1
Pevnost v tahu [MPa]	65 MPa	80 MPa
Pevnost v ohybu [MPa]	110 MPa	130 MPa
Prodloužení v tahu [%]	2,5 %	4,8 %

##### 3.1.2. Aditiva

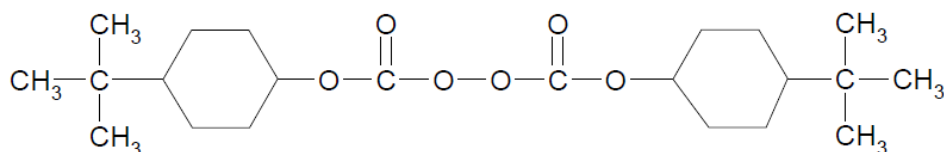
Pro aditivaci pryskyřic byly využívány následující komponenty, hmotnostní zastoupení komponent ve směsi uvádí Tab. 3.3.

**Styren** (CAS: 100-42-5), síťovací činidlo, transparentní kapalina.

$M_r$	104,152 g·mol <sup>-1</sup>
$\rho$	0,906 g·cm <sup>-3</sup> (20 °C)
$T_t$	-30,628 °C
$T_v$	145,14 °C
$T_{vzplanutí}$	31 °C

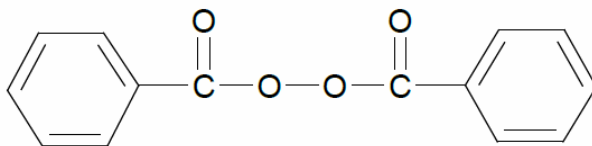
**Perkadox<sup>®</sup> 16S** (di(4-terc-butylcyklohexyl)peroxydikarbonát, CAS: 15520-11-3), nízkoteplotní iniciátor, bílý prášek. Výrobce: Akzo Nobel Polymer Chemicals BV Amersfoort, Nizozemsko.

$M_r$	398,5 g·mol <sup>-1</sup>
$\rho$	0,45 – 0,48 g·cm <sup>-3</sup> (bulk)
$T_{smax.}$	20 °C
SADT	40 °C



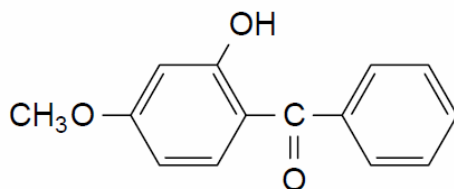
**Perkadox® CH-50L** (dibenzoylperoxid, 50 % s dicyklohexyl ftalátem, CAS: 94-36-0), vysokoteplotní iniciátor, bílý prášek. Výrobce: Akzo Nobel Polymer Chemicals BV Amersfoort, Nizozemsko.

$M_r$  242,2 g·mol<sup>-1</sup>  
 $\rho$  0,64 g·cm<sup>-3</sup> (bulk)  
 $T_{s,max}$  25 °C  
 SADT 55 °C



**Uvasorb® MET** (2-hydroxy-4-methoxybenzofenon, CAS: 131-57-7), stabilizátor UV záření, žlutý prášek. Výrobce: 3V Sigma S. p. A., Bergamo, Itálie.

$M_r$  228,2 g·mol<sup>-1</sup>  
 $\rho$  0,70 g·cm<sup>-3</sup> (bulk)



### MOLD WIZ INT-PUL-24

Směs organických kyselin, esterů a aminů s neutralizačními činidly. Lubrikant zlepšující smáčivost vláken. Výrobce: Axel Plastics Research Laboratories Inc., USA.

$\rho$  0,96 g·cm<sup>-3</sup>

**Tab. 3.3:** Složení aditivovaných pryskyřic pro přípravu kompozitních vzorků:

Složka	hm. %
Viapal HP 349 F (Poly DS 183 B1)	96,1
Styren	2
Perkadox® CH-50L	1
MOLD WIZ INT-PUL-24	0,5
Uvasorb® MET	0,2
Perkadox® 16S	0,2

### 3.1.3. Vyztužující skleněná vlákna

Jako vyztužující prvek byla použita skleněná vlákna typu E ve formě rovingu produkovaná firmou Saint-Gobain Adfors CZ, s.r.o., Litomyšl, ČR (1200 tex, nebo 600 tex ve dvou svazcích, střední průměr vláken cca 19 µm). Reálný průměr vláken se pohybuje v rozmezí 16 – 21 µm.

Pro přípravu výztuží s plazmochemickou úpravou byla použita vlákna bez povrchové úpravy, srovnání adheze bylo prováděno s vlákny s komerční povrchovou úpravou provedenou výrobcem.



### **Vybrané fyzikální a chemické vlastnosti vláken:**

Teplota měknutí: 850 °C

Teplota odvláknění (*defiberizing temperature*): 1150 – 1250 °C

$\rho = 2,6 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  (tavenina skla)

## **3.2. Plazmochemická úprava výztuže**

Proces plazmochemického nanášení tenkých vrstev na neupravenou vláknovou výztuž z E skla probíhal na Fakultě chemické, VUT v Brně (aparatury A2 a A4) a na aparatuře A5 umístěné ve firmě HVM Plasma, spol. s r.o., Praha. Aparatury A4 a A5 byly konstruovány v rámci grantového projektu TAČR společně s firmou HVM Plasma Praha. Aparatura A4 je nyní uvedena do plného provozu na Fakultě chemické, VUT v Brně. Aparatura A5 je v současnosti v testovacím provozu.

### **3.2.1. Monomer a pracovní plyny**

Základ pro plazmochemickou úpravu skleněných vláken tvoří plazmově polymerovaný TVS (pp-TVS) a jeho směsi s kyslíkem.

**Tetravinylsilan** ( $\text{Si}-(\text{CH}=\text{CH}_2)_4$ , výrobce Sigma Aldrich Co.).

$M_r$  136,27  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\rho$  0,8  $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$

$T_v$  130 °C

Index lomu: 1,461

Čistota: 97 %

### **Pracovní plyny:**

Kyslík 4,5 (Linde-Gas) – kyslíková předúprava vláken, čištění komory reaktoru

Argon 5,0 (Linde-Gas) – čištění komory reaktoru, uložení substrátů po ukončení depozice

### **3.2.2. PECVD aparatura A2**

Aparatura A2 je určena pro základní výzkum a vývoj povrchových úprav na bázi TVS deponovaných na skleněná vlákna. Výstupem jsou povrchově upravená vlákna, která slouží k přípravě laboratorních mikrokompozitních vzorků.

#### **3.2.2.1. Depoziční systém**

Aparatura A2 zahrnuje synchronní vakuový čerpací systém dodaný firmou Lavat Chotutice zahrnující:

- Rotační vývěvu Leybold-Trivac D16B (čerpací rychlost  $18,9 \text{ m}^3 \cdot \text{hod}^{-1}$ , rozmezí tlaků: atm. –  $10^{-1} \text{ Pa}$ )
- Difúzní olejovou vývěvu DB63P s trojcestným ventilem (čerpací rychlost  $110 \text{ dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ , rozmezí tlaků:  $10^1 - 5 \cdot 10^{-5} \text{ Pa}$ )
- Chladicí ventilátor pro difúzní vývěvu
- Programátor vakua PV 01
- Vakuometr Pirani VPR 01 (měřicí rozsah:  $10^5 - 10^{-1} \text{ Pa}$ )
- Vakuometr Penning VPG 01 (měřicí rozsah:  $10^{-1} - 10^{-6} \text{ Pa}$ )
- Vakuometr Capacitron DM 20 (měřicí rozsah:  $133 - 10^{-2} \text{ Pa}$ )
- Zařízení pro vodní chlazení
- Zavzdušňovací elektromagnetický ventil a pneumatické ventily pro řízení toku čerpaných plynů

Depoziční systém byl navržen pro plazmatickou depozici plošných substrátů a vláknových výztuží. Systém lze upravit i pro kontinuální provoz. Reakční komora z pyrexového skla je válcovitého tvaru. Plošný substrát resp. svazek vláken je možné uzavřít mimo reakční komoru pomocí externího manipulátoru. Pro eliminaci olejových par je depoziční systém vybaven vymrazovacím prvkem plněným kapalným dusíkem. Schéma aparatury a její reálné uspořádání viz. Obr. 3.1 a Obr. 3.2.

Dávkování monomerů je řízeno elektronicky hmotnostními průtokoměry Bronkhorst. Baňka s monomerem je umístěna ve vodní lázni s teplotou udržovanou pomocí termostatu.

Vzhledem ke kalibraci hmotnostních průtokoměrů na dusík bylo nutno skutečný průtok monomerů zjistit pomocí měření nárůstu tlaku v uzavřené depoziční komoře ze vztahu:

$$F = \frac{60 \cdot 10^6}{101325} V \left( \frac{dp}{dt} \right)_v [\text{sccm}], \quad (3.1)$$

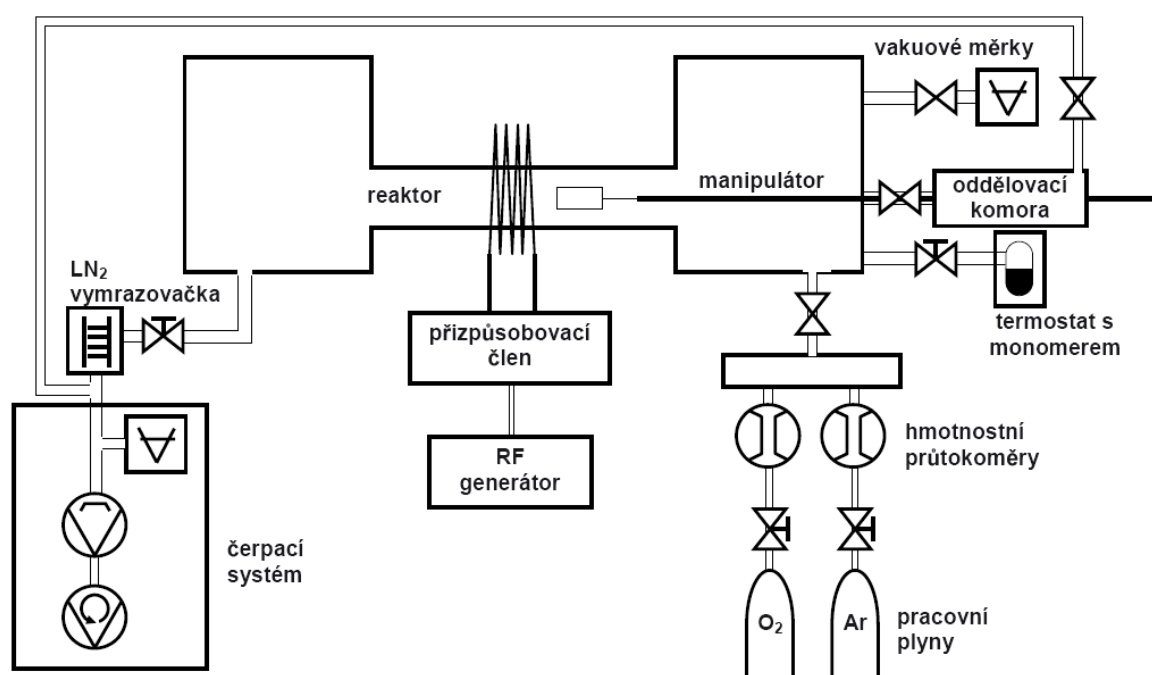
kde  $F$  je skutečný průtok plynu,  $V [\text{m}^3]$  je objem aparatury A2 ( $5,9 \text{ dm}^3$ ) a  $\left( \frac{dp}{dt} \right)_v$  je směrnice nárůstu tlaku při stálém objemu.

Generace plazmatu je zajištěna pomocí tranzistorového generátoru PG 50 upraveného i pro pulzní provoz s plynule volitelným výkonem v rozmezí 0–50 W o frekvenci 13,56 MHz. Alternativním zdrojem vysokofrekvenční energie je elektronkový generátor P 503 s výkonem 10–500 W a frekvencí 13,56 MHz. Generátor PG 50 je osazen lineárními wattmetry s indikací postupného a odraženého výkonu a připojen k měděné cívce o šesti závitěch. Nejkratší doba pulzu je 1 ms, nejdelší 999 ms. Při použití pulzního výboje lze dosáhnout efektivního výkonu od 0,05 W do 25 W.

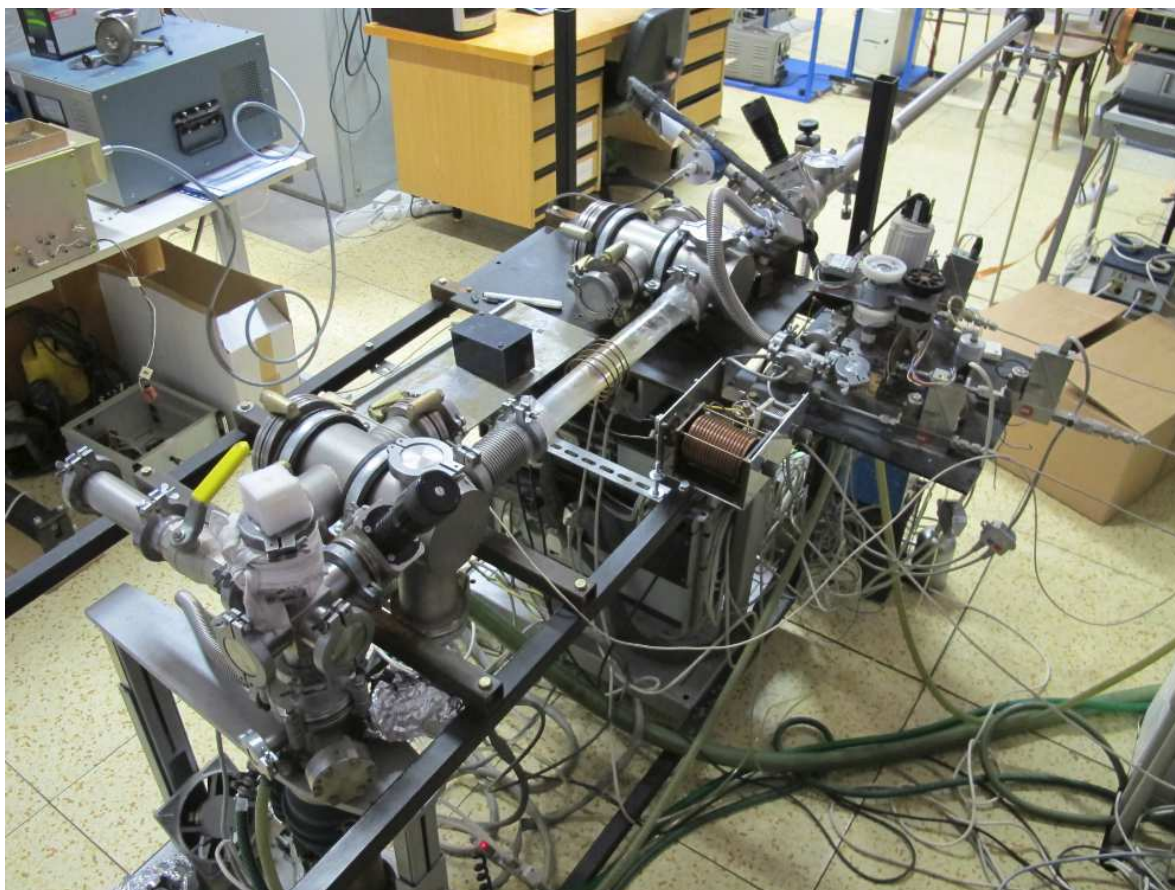
Efektivní výkon je definován jako

$$P_{\text{eff}} = P_{\text{total}} \frac{t_{\text{on}}}{(t_{\text{on}} + t_{\text{off}})}, \quad (3.2)$$

kde  $P_{\text{total}} [\text{W}]$  je celkový dodaný výkon,  $t_{\text{on}} [\text{s}]$  je časový úsek se zapnutým výbojem a  $t_{\text{off}} [\text{s}]$  časový úsek s vypnutým výbojem.



**Obr. 3.1:** Schéma aparatury A2.

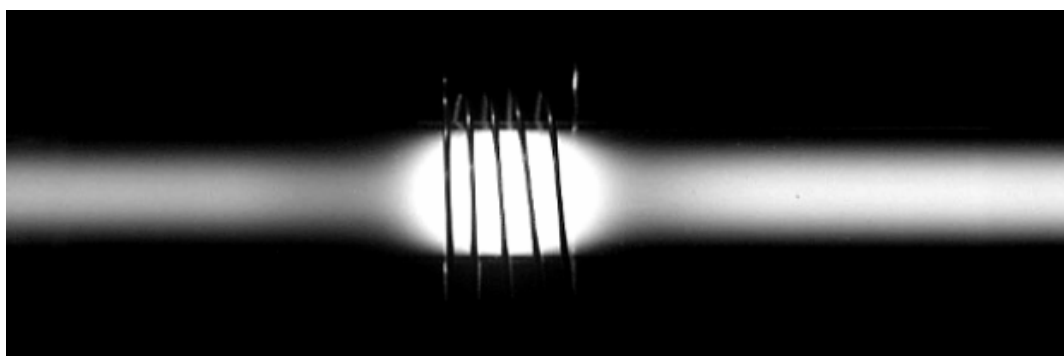


**Obr. 3.2:** Aparatura A2, celkový pohled.

### 3.2.2.2. Depoziční podmínky a pracovní postup

Pro depozici TVS byl využit ostře lokalizovaný indukčně vázaný výboj s centrem uvnitř cívky řízený pomocí přizpůsobovacího členu umístěného mezi generátorem a cívkou (viz. Obr. 3.3).

Pro předúpravu bylo využito kyslíkového plazmatu v pulzním poměru 1:1 s efektivním výkonem 25 W. Vláknové substráty byly v kyslíkovém plazmatu ponechány po dobu 10 min.



**Obr. 3.3:** Výbojový mód s indukčně vázaným plazmatem (aparatura A2).

Pracovní postup přípravy tenkých vrstev byl volen v závislosti na charakteristických podmínkách pro jednotlivé depozice TVS, obecně uveden v Tab. 3.4. Depoziční podmínky uvedeny v Tab. 3.5A – C.

**Tab. 3.4:** Obecný pracovní postup přípravy tenkých vrstev – aparatura A2.

1.	Vzorek byl založen do komory manipulátoru a systém vyčerpán na základní tlak min. $1 \cdot 10^{-3}$ Pa (ověřeno vakuometrem Penning).
2.	Po dosažení požadovaného podtlaku byl nalit LN <sub>2</sub> do vymrazovačky, vymrazováno 30 minut.
3.	Uzavřen boční kohout oddělovací komory manipulátoru a vakuometr vyresetován.
4.	Kyslíková předúprava: 1) puštěno 5 sccm O <sub>2</sub> , zaškrceno na 4 Pa 2) zapnut generátor s nastavením výboje 1:1, (výboj nutno vyladit na požadovaný výbojový mód) 3) zasunut vzorek do reakční komory (probíhá předúprava) 4) po uplynutí doby předúpravy byl vypnut výboj a přívod kyslíku a vzorek byl uzavřen v oddělovací komoře
5.	Hoření Ar plazmatu: 1) puštěno 10 sccm Ar, zaškrceno na 10 Pa 2) výboj nastaven na 1:1, opětovné vyladění výboje 3) doba hoření Ar plazmatu 10 minut 4) po 10 minutách byl vypnut výboj a průtok plynu byl zaškrcen přesně na $10 \pm 0,02$ Pa, poté následovalo vypnutí přívodu Ar
6.	Odpuštěn monomeru (TVS) na tlak par kolem 600 Pa, uzavřen přívodu monomeru.
7.	Depozice: 1) puštěn požadovaný průtok TVS resp. O <sub>2</sub> 2) nastaven požadovaný poměr výboje (výkon), opětovné vyladění výboje 3) otevřena oddělovací komora a zasunut vzorek 4) proběhla depozice tenké vrstvy dle stanoveného času
8.	Při depozici multivrstev se depoziční krok opakuje s průběžnou změnou depozičních parametrů.
9.	Po ukončení depozice byl vypnut výboj a přívod plynů a povolen boční kohout oddělovací komory manipulátoru.
10.	Vyhasínání radikálů: Puštěno 10 sccm Ar (proplachování aparatury po dobu 60 minut).
11.	Po uzavření přívodu Ar byl vzorek ponechán v aparatuře do druhého dne.
12.	Po uzavření manipulační komory byl vzorek vyjmut a následovalo další zpracování.

**Tab. 3.5 A:** Depoziční podmínky pro vzorky s TVS – aparatura A2.

Vzorek č.	Teor. tloušťka vrstvy [nm]	Předúprava [min]	TVS [sccm]	$P_{eff}$ [W]	$t_{on}:t_{off}$ [ms]:[ms]
GF 44	50	10 O <sub>2</sub>	0,45	2,5	1:19
GF 45	100	10 O <sub>2</sub>	0,45	2,5	1:19
GF 46	500	10 O <sub>2</sub>	0,45	2,5	1:19
GF 47	1000	10 O <sub>2</sub>	0,45	2,5	1:19
GF 48	5000	10 O <sub>2</sub>	0,45	2,5	1:19
GF 49	1000	10 O <sub>2</sub>	0,45	0,1	1:499
GF 50	1000	10 O <sub>2</sub>	0,45	0,5	1:99
GF 51	1000	10 O <sub>2</sub>	0,45	5	1:9
GF 53	10000	10 O <sub>2</sub>	0,45	2,5	1:19

**Tab. 3.5 B:** Depoziční podmínky pro vzorky s TVS/O<sub>2</sub> ( $P_{eff} = 2,5$  W) – aparatura A2.

Vzorek č.	Teor. tloušťka vrstvy [nm]	Předúprava [min]	TVS [sccm]	O <sub>2</sub> [sccm]	w O <sub>2</sub>	$P_{eff}$ [W]	$t_{on}:t_{off}$ [ms]:[ms]
GF 54	1000	60 O <sub>2</sub>	0,80	0	0	2,5	1:19
GF 55	1000	60 O <sub>2</sub>	0,80	0,09	0,1	2,5	1:19
GF 57	1000	60 O <sub>2</sub>	0,66	0,18	0,21	2,5	1:19
GF 58	1000	60 O <sub>2</sub>	0,54	0,27	0,33	2,5	1:19
GF 59	1000	60 O <sub>2</sub>	0,43	0,36	0,46	2,5	1:19
GF 60	1000	60 O <sub>2</sub>	0,22	0,54	0,71	2,5	1:19
GF 62	50	60 O <sub>2</sub>	0,43	0,36	0,46	2,5	1:19
GF 63	100	60 O <sub>2</sub>	0,43	0,36	0,46	2,5	1:19
GF 64	500	60 O <sub>2</sub>	0,43	0,36	0,46	2,5	1:19
GF 65	5000	60 O <sub>2</sub>	0,43	0,36	0,46	2,5	1:19

**Tab. 3.5 C:** Depoziční podmínky pro vzorky s TVS/O<sub>2</sub> ( $P_{eff} = 5$  W) – aparatura A2.

Vzorek č.	Teor. tloušťka vrstvy[nm]	Předúprava [min]	TVS [sccm]	O <sub>2</sub> [sccm]	w O <sub>2</sub>	$P_{eff}$ [W]	$t_{on}:t_{off}$ [ms]:[ms]
GF 66	1000	60 O <sub>2</sub>	0,80	0,00	0	5	1:9
GF 67	1000	60 O <sub>2</sub>	0,80	0,09	0,10	5	1:9
GF 68	1000	60 O <sub>2</sub>	0,66	0,18	0,21	5	1:9
GF 69	1000	60 O <sub>2</sub>	0,54	0,27	0,33	5	1:9
GF 70	1000	60 O <sub>2</sub>	0,43	0,36	0,46	5	1:9
GF 71	1000	0	0,54	0,27	0,33	5	1:9
GF 72	1000	60 Ar/O <sub>2</sub>	0,54	0,27	0,33	5	1:9
GF 73	1000	45 Ar/O <sub>2</sub> + 15 O <sub>2</sub>	0,54	0,27	0,33	5	1:9
GF 74	1000	45 Ar/O <sub>2</sub> + 15 O <sub>2</sub>	0,54	0,27	0,33	5	1:9
GF 75	1000	45 Ar/O <sub>2</sub> + 15 O <sub>2</sub>	0,54	0,27	0,33	5	1:9
GF 76	0	60 Ar/O <sub>2</sub>	0	0	0	0	/
GF 77	0	60 Ar/O <sub>2</sub>	0	0	0	0	/

Vzorek č.	Předpokládaná tloušťka vrstvy [nm]	Předúprava [min]	TVS [sccm]	O <sub>2</sub> [sccm]	w O <sub>2</sub>	$P_{eff}$ [W]	$t_{on}:t_{off}$ [ms]:[ms]
GF 78	1) TVS/O <sub>2</sub> - 900nm	45 Ar/O <sub>2</sub> + 15 O <sub>2</sub>	0,54	0,27	0,3	5	1:9
	2) TVS - 100nm				3	0,1	1:499
GF 79	1) TVS/O <sub>2</sub> - 100 nm	45 Ar/O <sub>2</sub> + 15 O <sub>2</sub>	0,54	0,27	0,3	5	1:9
	2) TVS - 900 nm				3	0,1	1:499
GF 80	1) TVS/O <sub>2</sub> - 50 nm	45 Ar/O <sub>2</sub> + 15 O <sub>2</sub>	0,54	0,27	0,3	5	1:9
	2) TVS - 50 nm				3	0,1	1:499
GF 81	1) TVS/O <sub>2</sub> /Ar - 900 nm	60 Ar/O <sub>2</sub>	0,54	0,27	0,1	5	1:9
	2) TVS - 100 nm				5	0,1	1:499

### 3.2.3. PECVD aparatura A4

Aparatura A4 tvoří mezistupeň mezi základním výzkumem a vývojem tenkých vrstev na bázi TVS deponovaných na skleněná vlákna pomocí aparatury A2 a poloprovodní jednotkou A5. Byla zkonstruována pro přípravu velkého objemu povlakovaných vláken vhodného pro laboratorní přípravu komplexních sérií kompozitních vzorků. Depoziční podmínky využívané při jednotlivých depozicích na povlakované substráty jsou přenositelné pro nastavení depozičních podmínek v rámci aparatury A5.

#### 3.2.3.1. Depoziční systém

Aparatura A4 pracuje se synchronním čerpacím systémem Hicube 80 Eco dodaným firmou Pfeiffer Vacuum zahrnujícím:

- Turbomolekulární vývěvu Pfeiffer HiPace 80 (1500 Hz, čerpací rychlost  $66 \text{ dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  (Ar), rozsah tlaků  $2200 \text{ Pa} - 10^{-5} \text{ Pa}$ )
- Membránovou vývěvu Pfeiffer MVP 015 (čerpací rychlost  $0,7 \text{ m}^3 \cdot \text{hod}^{-1}$ , rozsah tlaků atm. –  $350 \text{ Pa}$ )
- Chlazení turbomolekulární vývěvy

Systém pro kontrolu a ovládání tlaku zahrnující:

- Motorický elektronicky ovládaný motýlkový ventil VAT 615 DN
- Pneumatický ventil VAT N 7557 ovládaný solenoidem
- Pneumatické ventily Pfeiffer AVC 016 PA ovládané solenoidy
- Kapacitní vakuometr Pfeiffer CMR 362 (měřicí rozsah  $1 - 10^4 \text{ Pa}$ )
- Kapacitní vakuometry Pfeiffer CMR 364 (měřicí rozsah  $10^{-2} - 110 \text{ Pa}$ )
- Širokorozsahové vakuometry Pfeiffer PKR 251 (měřicí rozsah  $5 \cdot 10^{-7} - 10^5 \text{ Pa}$ )
- Kapacitní vakuometr Leybold CTR 100 (měřicí rozsah  $0,13 - 133 \text{ Pa}$ )
- Pirani vakuometr TPR 280 (měřicí rozsah  $5 \cdot 10^{-2} - 10^5 \text{ Pa}$ )
- Kontrolér Leybold Capacitron DM 22
- Kontrolér Pfeiffer MaxiGauge TPG 256

Systém pro dávkování monomeru a pomocných plynů zahrnující:

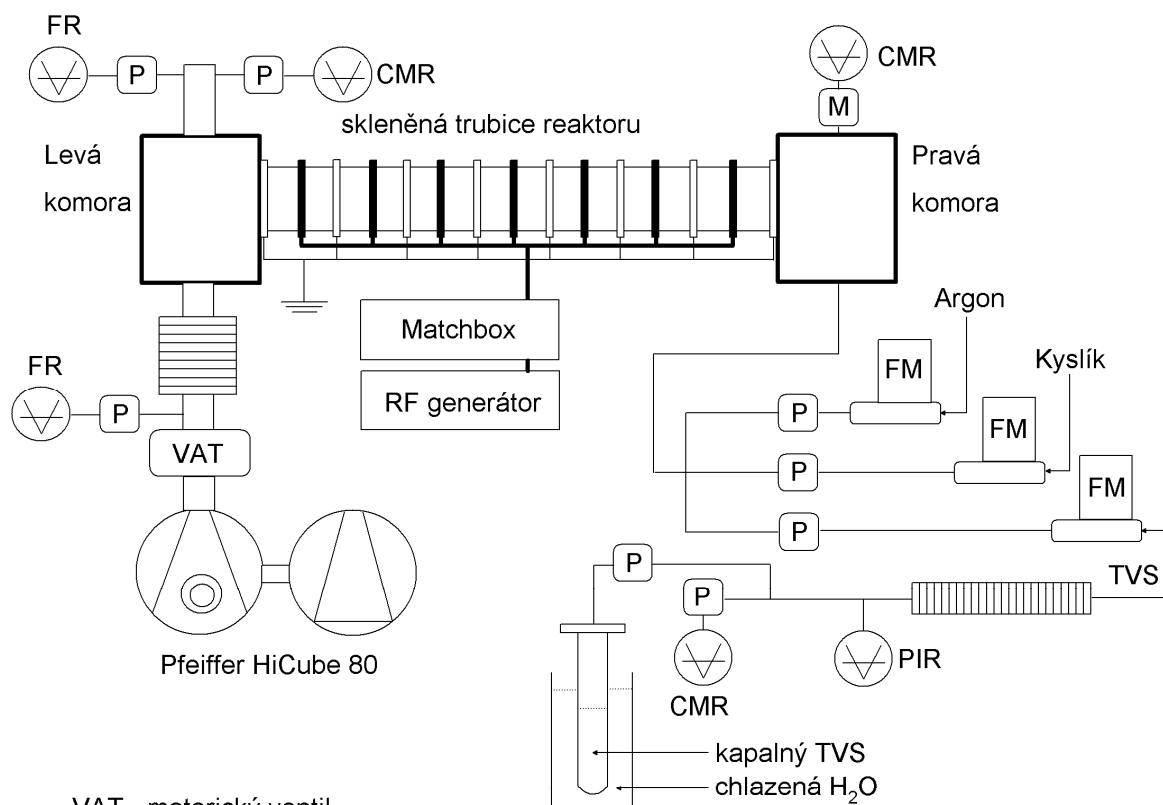
- Pneumatické ventily APtech AP 35405 ovládané solenoidy
- Hmotnostní průtokoměry Bronkhorst F-201CV
- Hmotnostní průtokoměr Bronkhorst F-201DV
- Kontroléry průtoku plynu

Generace plazmatu je zajištěna pomocí RF generátoru Advanced Energy Cesar 1310 o nominálním výkonu  $1000 \text{ W}$  s plynule volitelným výkonem v rozsahu  $1 - 1000 \text{ W}$ . Generátor je možné využívat ke kontinuálnímu i pulznímu provozu s opakovatelnou frekvencí pulzů v rozsahu  $1 \text{ Hz}$  až  $30 \text{ kHz}$  v poměru  $t_{on} : t_{off}$  od  $1:1$  do  $1:99$ . Generátor je osazen wattmetry detekující postupný a odražený výkon s omezením na maximální odražený výkon  $200 \text{ W}$ . Při použití pulzů lze dosáhnout, dle depozičních podmínek, maximálního výkonu  $500 \text{ W}$ . Nejkratší doba pulzu je  $1 \text{ ms}$ . Efektivní výkon při pulzním režimu je dán rovnicí 3.2 (viz. Kap. 3.2.2.1). Generátor je osazen automatickou ladící jednotkou omezující odražený výkon. Ladící jednotku lze ovládat i v plně manuálním režimu. Generátor je připojen na 7 elektrod obepínající reaktorovou trubici z pyrexového skla o délce  $1 \text{ m}$ . Protipól tvoří soubor 6 uzemněných elektrod obepínající reaktorovou trubici a 2 uzemněné clony zabraňující pronikání plazmatu do bočních komor reaktoru.

Dávkování monomeru a pomocných plynů je ovládáno elektronicky pomocí hmotnostních průtokoměrů Bronkhorst, přičemž průtok monomeru je nutné stanovit dle rovnice 3.1 (viz. Kap. 3.2.2.1). Zkumavka s monomerem je chlazena v lázni s vodním chladicím okruhem připojeným na termostat Krüss PT 31 s Peltierovými články.

Schéma a celkový pohled viz. Obr. 3.4 a Obr. 3.5.

Aparatura je uzpůsobena pro depozice na plošné substráty zaváděné pomocí skleněných lodiček a pro depozice na dlouhé svazky vláken zaváděné pomocí skleněné růžice.



VAT - motorický ventil

M - manuální ventil

P - pneumatický ventil

CMR - kapacitní měrka

PIR - měrka Pirani

FR - full range měrka

FM - průtokoměr

**Obr. 3.4:** Schéma aparatury A4.

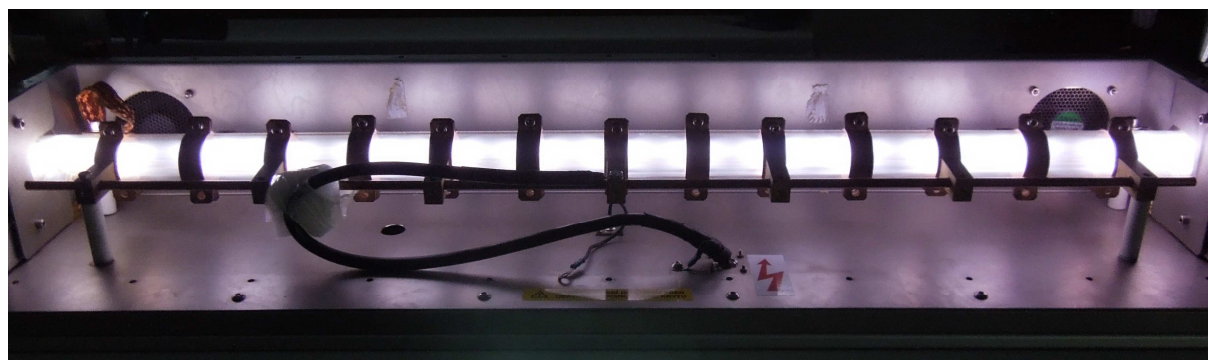




**Obr. 3.5:** Aparatura A4, celkový pohled.

### 3.2.3.2. Depoziční podmínky a pracovní postup

Pro depozici TVS byl využit kapacitně vázaný výboj s centrem v podélné ose středu trubice reaktoru řízený pomocí přizpůsobovacího členu umístěného mezi generátorem a elektrodami (viz. Obr. 3.6). Obecný pracovní postup uveden v Tab. 3.6, depoziční podmínky uvedeny v Tab. 3.7.



**Obr. 3.6:** Výbojový mód s kapacitně vázaným plazmatem (aparatura A4).



**Tab. 3.6:** Obecný pracovní postup přípravy tenkých vrstev – aparatura A4.

1.	Vzorek byl založen do reaktorové komory a systém vyčerpán na základní tlak min. $5 \cdot 10^{-4}$ Pa (ověřeno vakuometrem).
2.	Po dosažení požadovaného podtlaku puštěno 10 sccm Ar a upravena pozice hlavního VAT ventilu, výsledný tlak 5,7 Pa.
3.	Uzavřen přívod Ar a puštěno 10 sccm O <sub>2</sub> .
4.	Kyslíková předúprava: 1) tlak při průtoku 10 sccm O <sub>2</sub> odpovídá 5,3 Pa 2) zapnut generátor a nastaven na kontinuální výboj (výboj nutno vyladit na požadovaný výbojový mód) 3) po uplynutí doby předúpravy byl vypnut výboj a přívod kyslíku
5.	Odpuštěn monomer (TVS) na tlak par cca 1000 Pa, uzavřen přívodu monomeru.
6.	Depozice: 1) puštěn požadovaný průtok TVS resp. O <sub>2</sub> 2) nastaven požadovaný poměr výboje (výkon), opětovné vyladění výboje 3) proběhla depozice tenké vrstvy dle stanoveného času
7.	Při depozici multivrstev se depoziční krok opakuje s průběžnou změnou depozičních parametrů.
8.	Po ukončení depozice byl vypnut výboj a přívod plynů.
9.	Vyhasínání radikálů: Puštěno 10 sccm Ar (proplachování aparatury po dobu 60 minut).
10.	Po uzavření přívodu Ar byl vzorek ponechán v aparatuře do druhého dne.
11.	Po zavzdušnění aparatury byl vzorek vyjmut a následovalo další zpracování.

**Tab. 3.7:** Depoziční podmínky – aparatura A4.

Vzorek č.	Předúprava [min]	TVS [sccm]	O <sub>2</sub> [sccm]	w O <sub>2</sub>	$P_{eff}$ [W]	Výkonový režim
A4021 – A4032	/	1,4	0	0	10	dc
A4033 – A4044	/	1,4	0	0	30	dc
A4045 – A4056	/	1,4	0	0	100	dc
A4057 – A4068	10 O <sub>2</sub>	1,4	0	0	10	dc
A4069 – A4080	10 O <sub>2</sub>	1,4	0	0	10	dc
A4081 – A4092	10 O <sub>2</sub>	4	0	0	10	dc
A4093 – A4104	10 O <sub>2</sub>	4	0	0	30	dc
A4105 – A4116	10 O <sub>2</sub>	4	0	0	100	dc
A4117 – A4128	10 O <sub>2</sub>	4	0	0	30	dc
A4129 vlákna	10 O <sub>2</sub>	4	0	0	10	dc
A4130 vlákna	60 O <sub>2</sub>	4	0	0	10	dc
A4131 vlákna	30 O <sub>2</sub>	4	0	0	10	dc
A4132 – A4143	10 O <sub>2</sub>	4	4	0,5	10	dc
A4144 – A4155	10 O <sub>2</sub>	4	4	0,5	60	dc
A4156 vlákna	10 O <sub>2</sub>	4	4	0,5	10	dc

dc – kontinuální režim

### 3.2.4. PECVD aparatura A5

Aparatura A5, vyvíjená společně s firmou HVM Plazma, spol. s r.o., Praha je určena pro kontinuální přípravu plazmochemicky upravených vláken v objemech vhodných pro pultruzní linky. Svou konstrukcí je uzpůsobena pro nepřetržité povlakování v dynamickém režimu při využití dvou nezávislých reakčních komor.

#### 3.2.4.1. Depoziční systém

Aparatura A5 pracuje se dvěma nezávislými čerpacími systémy s využitím turbomolekulárních vývěv dodaným firmou Pfeiffer Vacuum zahrnujícími:

- Turbomolekulární vývěvy Pfeiffer HiPace 300 s elektronickými jednotkami TC400 a zobrazovacími a kontrolními jednotkami DCU 310 (1000 Hz, čerpací rychlost  $255 \text{ dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  (Ar), rozsah tlaků  $2000 \text{ Pa} - 10^{-5} \text{ Pa}$ )
- Scroll vývěvy Adwards nXDS6i (čerpací rychlost  $6,3 \text{ m}^3 \cdot \text{hod}^{-1}$ , rozsah tlaků atm. –  $2 \text{ Pa}$ )
- Chlazení turbomolekulárních vývěv

Systém pro kontrolu a ovládání tlaků zahrnující:

- Motorické elektronicky ovládané motýlkové ventily VAT 61536-PEGD-AYG1
- Pneumatické ventily VAT 26424-KA 41
- Pneumatické ventily VAT 24428-KA 41
- Pneumatický ventil VAT 26432-KA 41
- Kapacitní vakuometr Pfeiffer CMR 362 (měřicí rozsah  $1 - 10^4 \text{ Pa}$ )
- Kapacitní vakuometry Pfeiffer CMR 364 (měřicí rozsah  $10^{-2} - 110 \text{ Pa}$ )
- Širokorozsahové vakuometry Pfeiffer PKR 251 (měřicí rozsah  $5 \cdot 10^{-7} - 10^5 \text{ Pa}$ )
- Pirani vakuometry Pfeiffer TPR 280 (měřicí rozsah  $5 \cdot 10^{-2} - 10^5 \text{ Pa}$ )
- Kontrolér Pfeiffer MaxiGauge TPG 256

Systém pro dávkování monomeru a pomocných plynů zahrnující:

- Hmotnostní průtokoměry MKS Instruments 1179B
- Hmotnostní průtokoměr Bronkhorst F-201DV
- Kontroléry průtoku plynu

Systém pro kontinuální vedení svazku vláken zahrnující:

- Krokové motory Microcon SX34-2740N
- Stejnoseměrný brzdící motor
- Teflonové kladky a válce pro vedení svazku vláken

Aparatura je navržena pro souběžnou generaci kyslíkového a TVS plazmatu. Zahrnuje dvě tabulární komory, přičemž v první z komor probíhá předúprava vláken v kyslíkovém plazmatu a v druhém samotná depozice tenkých vrstev na bázi TVS. Každá komora je osazena samostatnou turbomolekulární vývěvou s nezávislým ovládáním. Díky tomu lze efektivně řídit tlaky v jednotlivých komorách a upravit dynamické podmínky čerpání. Prostory jednotlivých komor jsou odděleny úzkou clonou, skrze kterou prochází svazek vláken.

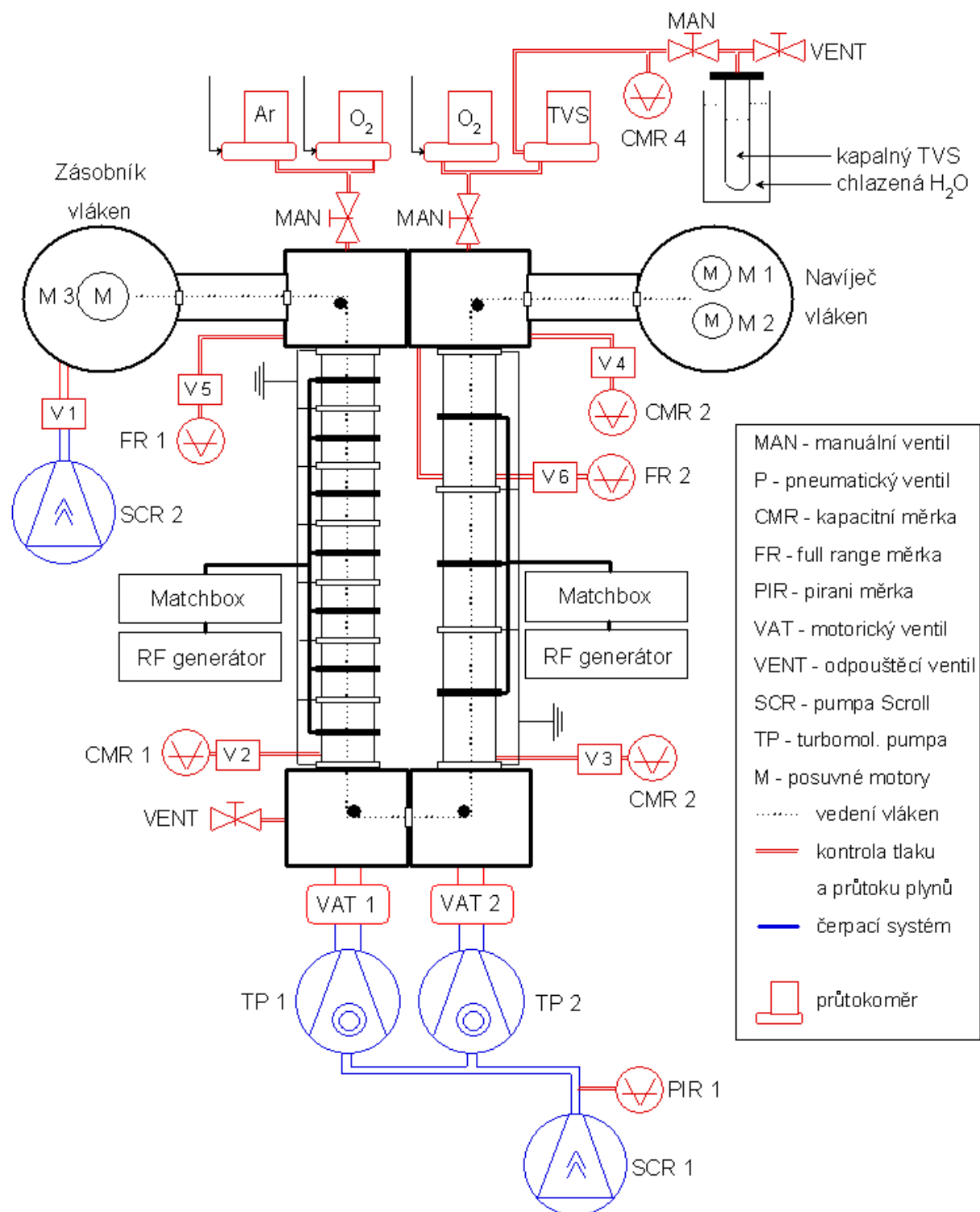
Generace kyslíkového plazmatu je zajištěna pomocí RF generátoru ENI ACG-6B o nominálním výkonu 500 W s přizpůsobovací jednotkou MFJ 962D Versa Tuner III omezující odražený výkon. Generátor je připojen na 7 elektrod obepínající reaktorovou trubici z pyrexového skla o délce 1 m. Protipól tvoří soubor 6 uzemněných elektrod obepínající

reaktorovou trubicí a 2 uzemněné clony se středovou štěrbinou pro vedení svazku vláken zabraňující pronikání plazmatu do bočních komor reaktoru.

Generace TVS plazmatu je zajištěna pomocí RF generátoru Advanced Energy Cesar 1310 o nominálním výkonu 1000 W s plynule volitelným výkonem v rozsahu 1 – 1000 W. Generátor je možné využívat ke kontinuálnímu i pulznímu provozu s opakovatelnou frekvencí pulzů v rozsahu 1 Hz až 30 kHz v poměru  $t_{on} : t_{off}$  od 1:1 do 1:99. Generátor je osazen wattmetry detekující postupný a odražený výkon s omezením na maximální odražený výkon 200 W. Při použití pulzů lze dosáhnout, dle depozičních podmínek, maximálního výkonu 500 W. Nejkratší doba pulzu je 1 ms. Efektivní výkon při pulzním režimu je dán rovnicí 3.2 (viz. Kap. 3.2.2.1). Generátory jsou připojeny na manuální ladící jednotky MFJ 962D Versa Tuner III omezující odražený výkon. Generátor je připojen na 3 elektrody obepínající reaktorovou trubicí z pyrexového skla o délce 1 m. Protipól tvoří soubor 2 uzemněných elektrod obepínající reaktorovou trubicí a 2 uzemněné clony se středovou štěrbinou pro vedení svazku vláken zabraňující pronikání plazmatu do bočních komor reaktoru.

Dávkování monomeru a pomocných plynů je ovládáno elektronicky pomocí hmotnostních průtokoměrů, přičemž průtok monomeru je nutné stanovit dle rovnice 3.1 (viz. Kap. 3.2.2.1). Zkumavka s monomerem je chlazena v lázni s vodním chladícím okruhem připojeným na termostat VEB MLW UH16.

Schéma aparatury viz. Obr. 3.7. Označení komponent ve schématu upravuje Tab. 3.8.



**Obr. 3.7:** Schéma aparatury A5.

**Tab. 3.8:** Označení komponent – aparatura A5.

Označení ve schématu	Typ
SCR 1, SCR 2	Scroll pumpa Edwards nXDS6i
TP 1, TP 2	Pfeiffer HiPace 300
PIR 1, PIR 2	Pirani vakuometr Pfeiffer TPR 280
CMR 1, CMR 2, CMR 3	Kapacitní vakuometr Pfeiffer CMR 364
CMR 4	Kapacitní vakuometr Pfeiffer CMR 362
FR 1, FR 2	Širokorozsahový vakuometr Pfeiffer PKR 251
MAN	Manuální ventil (Swagelok)
V 1	Pneumatický ventil VAT 26432-KA41
V 2, V 3, V 4	Pneumatický ventil VAT 26424-KA41
V 5, V 6	Pneumatický ventil VAT 24428-KA41
M 1, M 2	Krokový motor Microcon SX34-2740N
M 3	Stejnoseměrný brzdící motor
Průtokoměry Ar, O <sub>2</sub>	MKS Instruments 1179B
Průtokoměr TVS	Bronkhorst F-201DV-PAD-88-K
RF generátor (levá komora)	Advanced Energy Cesar 1310, 1000 W
RF generátor (pravá komora)	ENI ACG-6B, 500 W
Matchbox	MFJ 962D Versa Tuner III (manuální)

### 3.2.4.2. Depoziční podmínky a pracovní postup

Pro depozici tenkých vrstev byl využit kapacitně vázaný výboj s centrem v podélné ose středu trubice reaktoru řízený pomocí manuálních ladících jednotek umístěných mezi generátory a elektrodami. Obecný pracovní postup dynamické depozice uveden v Tab. 3.9, depoziční podmínky uvedeny v Tab. 3.10.

**Tab. 3.9:** Obecný pracovní postup přípravy tenkých vrstev – aparatura A5.

1.	Do zásobníku vláken umístěna cívka s vlákny. Svazek vláken protažen skrz celou aparaturu a ukotven na cívce navíječe vláken. Systém vyčerpán na základní tlak min. 0,1 Pa (ověřeno vakuometrem).
2.	Po dosažení požadovaného podtlaku odpuštěn TVS při uzavřeném manuálním ventilu u vyvíječe TVS na tlak par cca 1000 Pa (vakuometr CMR 4).
3.	V levé komoře puštěn požadovaný průtok O <sub>2</sub> a nastaven požadovaný tlak (vakuometr CMR 1).
4.	Uzavřen přívod O <sub>2</sub> v levé komoře a nastaven požadovaný průtok a tlak TVS (případně i O <sub>2</sub> ) v pravé depoziční komoře (vakuometr CMR 2).
5.	Po nastavení průtoků a nastavení motorických ventilů zapáleny výboje v obou komorách.
6.	Zapnuto převíjení. Dle rychlosti převíjení zaznamenáno převinutí cca 3 m upraveného svazku (stabilizace podmínek depozice).
7.	Provedení požadovaného typu depozice na určenou délku svazku vláken.
8.	Po ukončení depozice vypnuty výboje a přívody plynů, systém ponechán 1 hod. pod argonem (proplachování aparatury).
9.	Nedeponovaná vlákna ponechána pod vakuem do druhého dne.
10.	Po zavzdušnění aparatury vyjmuta cívka s kontinuálně upraveným svazkem vláken, vlákna zpracována do kompozitu.

**Tab. 3.10:** Depoziční podmínky – aparatura A5.

Vzorek č.	Předúprava O <sub>2</sub> [min]	TVS [sccm]	O <sub>2</sub> [sccm]	$P_{eff}$ [W]	Výkonový režim
A5001(a-d)	10	4	0	10	dc
A5002(a-d)	10	4	0	30	dc
A5003(a-d)	10	4	0	60	dc
A5004(a-d)	10	4	0	30	dc
A5005(a-d)	10 + 5 *	4	10 + 6,8 *	60	dc
A5006(a-d)	10 + 6,8 *	4	10 + 6,8 *	10	dc
A5007(a-d)	10 + 6 *	4	10 + 2,9 *	5	pulz 1:1
A5008(a-d)	10 + 6 *	4	10 + 2,9 *	2,5	pulz 1:4
A5009	10	4	0	10	dc
A5010	10	4	0	60	dc
A5011	10	4	6	60	dc
A5012	15	4	6	10	dc
A5013	10	4	2	10	dc
A5014	10	4	2	10	pulz 1:1
A5015	10	4	2	10	dc
A5016	10	4	2	10	dc
A5017	10	4	2	10	dc
A5018	10	4	2	10	dc
A5019	10	4	2	10	dc

dc - kontinuální režim

\* Zápis 10 + 5 u statických depozičních znamená průtok 10 sccm do první trubice předúpravy a průtok 5 sccm do depoziční trubice.

### 3.3. Laboratorní příprava vzorků

Kompozitní vzorky byly připraveny jako polyesterovou pryskyřicí smáčené svazky plazmochemicky upravených vláken zalité do forem o přesně stanovených rozměrech. Přesný tvar forem odpovídá použité testovací metodě.

#### 3.3.1. Technologie přípravy kompozitního vzorku

##### 3.3.1.1. Příprava forem pro vytvrzování pryskyřice

Formy pro kompozitních vzorků byly připraveny z komerčního Lukoprenu N 1522 vytvrzením za laboratorní teploty.

#### LUKOPREN N 1522, Lučební závody a. s. Kolín

Univerzální silikonový dvousložkový kaučuk pro zhotovování forem na odlitky s nízkou adhezí po vytvrzení. Vytvrzení přiloženým katalyzátorem C 21 (dávkování: 2 hm. %).

Katalyzátor C 21: dibutylcindilaurát (20 hm. %, CAS 77-58-7)  
tetraethylsilikát (20 hm. %, CAS 78-10-4)

Tepelná odolnost: - 50 až 180 °C

Lineární smrštění: max. 1 %

### 3.3.1.2. Příprava kompozitního vzorku

#### *Obecný postup přípravy*

Předem připravená směs aditiv (viz. 3.1.2) byla důkladně promíchána skleněnou tyčinkou v PE vaničce s nenasyčenou polyesterovou pryskyřicí dle požadovaného poměru. Po odstátí směsi a uvolnění nahromaděných bublin vzniklých při promíchávání bylo do injekční stříkačky odebráno potřebné množství pryskyřice pro smáčení svazků vláken a doplnění forem. Vyplněná forma s implementovanými vyztužujícími vlákny byla následně vložena do laboratorní sušárny, kde proběhlo vytvrzení pryskyřice.

#### *Vytvrzování pryskyřice*

Pro vytvrzování připravovaného kompozitního vzorku byl použit následný postupný vytvrzovací proces:

- Nárůst na teplotu 45 °C, celková doba 5 minut
- Výdrž při 45 °C, celková doba 30 minut
- Nárůst na teplotu 100 °C, celková doba 30 minut
- Výdrž při 100 °C, celková doba 30 minut
- Nárůst na teplotu 140 °C, celková doba 30 minut
- Výdrž při teplotě 140 °C, celková doba 60 minut
- Pozvolné ochlazení na laboratorní teplotu

### 3.3.1.3. Příprava vzorku pro mikroindentaci

Připravený svazek vláken byl pomocí pinzety postupně namáčen do lázně s pryskyřicí, dokud nedošlo k úplnému prosycení svazku. Následně byl svazek protažen kruhovým otvorem o průměru 1 mm v lukoprenové formě. Tím bylo zajištěno vytvarování kruhového průřezu svazku a optimální distribuce vláken ve vymezeném objemu vytvrzované pryskyřice. Svazek vláken byl následně protažen čistou lukoprenovou formou, která byla vložena do Petriho misky s otvorem ve středu a doplněna pryskyřicí (Obr. 3.7). Zatížením volného konce impregnovaného svazku eliminujeme případnou deformaci při vytvrzování. Následoval vytvrzovací proces.

Po vytvrzení disku kompozitního vzorku byla odstraněna Petriho miska s lukoprenovou formou a přečnívající část svazku vláken. Disk byl postupně obroušen na horizontální rotační brusce na výšku přibližně 5,00 mm. Pro přípravu modifikovaného vzorku pro mikroindentaci byla použita disková část kompozitního modelového tělíska se zalitými vlákny, přečnívající svazek vláken byl odstraněn.

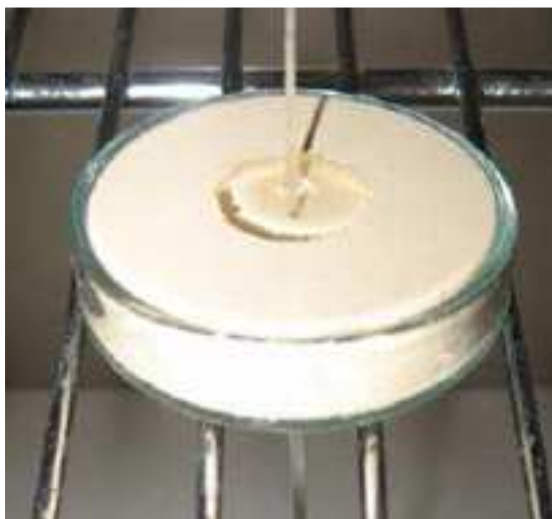
### 3.3.1.4. Modifikace kompozitního vzorku pro mikroindentaci

Disková část kompozitního tělíska s hladkou spodní stranou byla na ocelové podložce obalené aluminiovou fólií přilepena na oboustrannou lepicí pásku doprostřed bakelitového kroužku a zalita epoxidovou pryskyřicí tak, aby nedocházelo k úniku nevytvrzeného epoxidu.

Využité materiály:

- Držák vzorků ve formě černých bakelitových kroužků, průměr 1 inch, (811-221, Leco<sup>®</sup>, USA)
- Epoxidová pryskyřice (811-563-101, Leco<sup>®</sup>, USA)
- Vytvrzovalo (812-518-HAZ, Leco<sup>®</sup>, USA)

Modifikované tělísko umístěné ve vytvrzeném epoxidu bylo následně broušeno a leštěno pomocí metalografických technik.



(a)



(b)

**Obr. 3.8:** Příprava vzorků: (a) primární vzorek, (b) modifikovaný vzorek.

### 3.3.1.5. Příprava vzorků pro test krátkých trámečků

Pro přípravu trámečků byla odlita lukoprenová forma o rozměrech komory 200 mm na délku a průřezu 3 krát 10 mm. Předem nastříhané svazky vláken o délce 200 mm s nadeponovanou tenkou vrstvou byly postupně namáčeny do předem připravené pryskyřice aplikované do komory formy. Smočené svazky byly postupně vrstveny tak, aby se jednotlivá vlákna nekřížila. Další vrstva vláken byla vkládána teprve v momentu, kdy byly předchozí svazky dostatečně nasycené pryskyřicí. Počet vkládaných svazků byl upravován podle zamýšleného objemového podílu. Po optimálním zabudování všech svazků vláken byla forma mírně přeplněna zbytkovou pryskyřicí tak, aby přebytečná pryskyřice vyrovnala objemový úbytek způsobený smrštěním při vytvrzování. Následoval vytvrzovací proces (viz. 3.3.1.2.). Po vytvrzení byl dlouhý kompaktní profil nařezán na dílčí trámečky o délce 20 mm, které byly vloženy do ocelového přípravku a zbroušeny na rotační brusce za mokra na požadovaný průřez o šířce  $10,00 \pm 0,50$  mm a výšce  $3,00 \pm 0,15$  mm. Po vyjmutí z ocelového přípravku byly následně obroušeny i okraje trámečků tak, aby výsledná délka odpovídala  $18,00 \pm 0,10$  mm. Trámečky o přesných rozměrech byly následně vysušeny v sušárně při 85 °C.

## 3.4. Mikroindentace

Mikroindentační měření bylo realizováno během dlouhodobého studijního pobytu v laboratořích Composite Materials and Structures Center, College of Engineering, Michigan State University, East Lansing, Michigan, USA. Pro měření byl využit unikátní přístroj ITS (*Interfacial Testing System*), vyvinutý firmou Dow Chemical Company, určený pro testování polymerních kompozitů vyztužených dlouhými vlákny [88]. Principiálně se jedná o mikroindentační měření jednotlivých vláken uskutečňované postupnou vertikální indentací s proměnlivou zátěží. Indentace je prováděna na příčně vybroušeném povrchu kompozitního vzorku, vlákna jsou identifikována pomocí optické mikroskopie.

### 3.4.1. ITS

Přístroj je určen k měření smykové pevnosti na rozhraní mezi vláknovou výztuží a polymerní maticí (IFSS – *Intefacial Shear Strength*). Umožňuje provádět komplexní kvantitativní srovnání adheze systému vlákno-matrice, a tím i faktický přínos povrchových úprav vláknových výztuží k celkové adhezi. Dle Wagnera [89], nelze přímo srovnávat



výsledky různých mikromechanických technik zaměřených na měření smykové pevnosti na rozhraní, zvýšené hodnoty výsledků, např. ve srovnání s fragmentačním testem, se mohou lišit i o více než 100 % [90]. Vzhledem k mechanickým vlastnostem skleněných vláken a nenasyčených polyesterových pryskyřic a komplikacím provádějících testy smykových vlastností u jiných zkoušek využívajících jednotlivá vlákna (např. u tahové zkoušky jednotlivých vláken a microdroplet testu) je mikroindentace za použití systému ITS velmi vhodnou přímou testovací metodou [91 - 93].

#### **3.4.1.1. Metalografická úprava povrchu modifikovaného vzorku**

##### **Polisher - Struers ABRAMIN (Struers Inc., Denmark)**

Primární broušení povrchu tělíska probíhalo na automatické rotační brusce Abramin s vodním chlazením a volitelnou přitlačnou silou. Kompozitní vzorky byly umístěny do komor přípravku pohyblivé horizontální rotační hlavy s vertikálním posunem, proti které působila rotační brusná plocha. Přípravek na rotační hlavě i brusná plocha rotují různou rychlostí ve stejném směru. Vzorek byl broušen v několika krocích na přesných brusných papírech s různou hrubostí. Délka jednotlivých brusných kroků a volba optimálního přitlaku závisí na počtu opakování kompletního metalografického výbrusu, který byl opakován pokaždé, pokud nebyl povrch vzorku optimálně vyleštěn. Vzhledem k tloušťce vzorku bylo možné kompletní proces opakovat maximálně třikrát.

##### **Postup stupňovitého broušení – hrubost brusných papírů a otáčky brusky:**

- 1) I.U.S. grain # 320 grit (SiC, 810-295-300, Leco<sup>®</sup>, USA),  
150 otáček/min
- 2) I.U.S. grain # 600 grit (SiC, 810-297-PRM, Leco<sup>®</sup>, (USA),  
300 otáček/min
- 3) I.U.S. grain # 1200 grit (SiC, 810-857-100, Leco<sup>®</sup>, (USA),  
300 otáček/min
- 4) ROTUS I.U.S. grain # 4000 grit (SiC, 40400038, Struers Inc., Denmark),  
300 otáček/min

Nevhodně zvolené časy broušení a nedostatečný brusný přitlak rotační brusky způsobují vznik nerovností na povrchu a vystupování vláken nad rovinu broušené matrice, což v konečném důsledku způsobuje delaminaci a vznik trhliny mezi vláknem a polymerní maticí viditelné v optickém mikroskopu jako charakteristická kontrastní linka (Obr. 3.9 a Obr. 3.10).

##### **GP 20 Grinder - Polisher (Leco<sup>®</sup>, USA)**

Vzorky s přesně vybroušenou rovinou, důkladně opláchnuté vodou a osušené proudem vzduchu byly následně ručně přeštěněny na přístroji GP 20 s textilní rotační plochou napuštěnou suspenzí vody s leštícími částicemi aluminy (Agglomerate-Free 1.0 µm Alpha Alumina Powder, 810-786, Leco<sup>®</sup>, USA).

Při procesu manuálního leštění povrchu probíhá odstranění úlomků skleněných vláken. Vzhledem k počtu testovaných vláken není nutné, aby byly úlomky úplně odstraněny ze všech vláken. Při špatně zvoleném přitlaku nebo nedostatečném času leštění zůstávají úlomky na vyleštěném povrchu vzorku (viz. Obr. 3.10), což znemožňuje finální testování.

##### **Vibromet<sup>®</sup> I. Polisher FMC Synttron<sup>®</sup> (Buehler, USA)**

Konečná fáze leštění probíhala na automatické vibrační leštičce *Vibromet<sup>®</sup>*. Předpřipravené vzorky byly umístěny do kovových prstenců a následně vloženy na leštící povrch zalitý

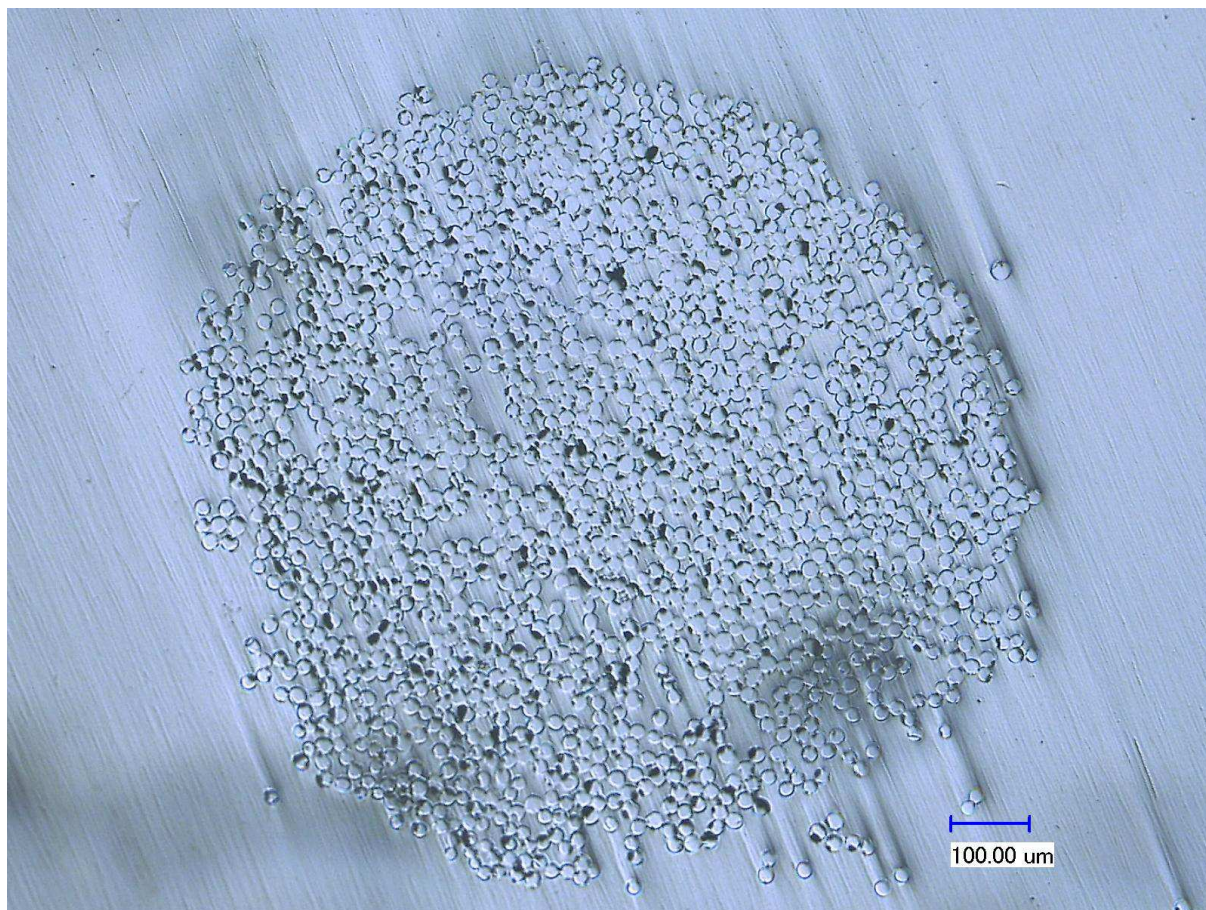
suspenzí vody a leštících částic (Agglomerate-Free 0.05  $\mu\text{m}$  Gamma Alumina Powder, 810-778, Leco<sup>®</sup>, USA). Povrch vzorku byl vyleštěn pomocí kontinuálního pohybu po leštící ploše vyvolaném vibracemi leštící desky přístroje.

Při automatickém vibračním leštění dochází k odstranění malých vrypů po broušení brusným papírem a drobných úlomků skleněných vláken. Leštící částice, vzhledem ke své velikosti, ulpívají na povrchu, což však lze odstranit ultrazvukem ve vodní lázni. Při leštění je nutné dbát na to, aby nebyl kompozitní vzorek vystaven vodnímu prostředí příliš dlouho.

#### 3.4.1.2. Čištění vyleštěného povrchu

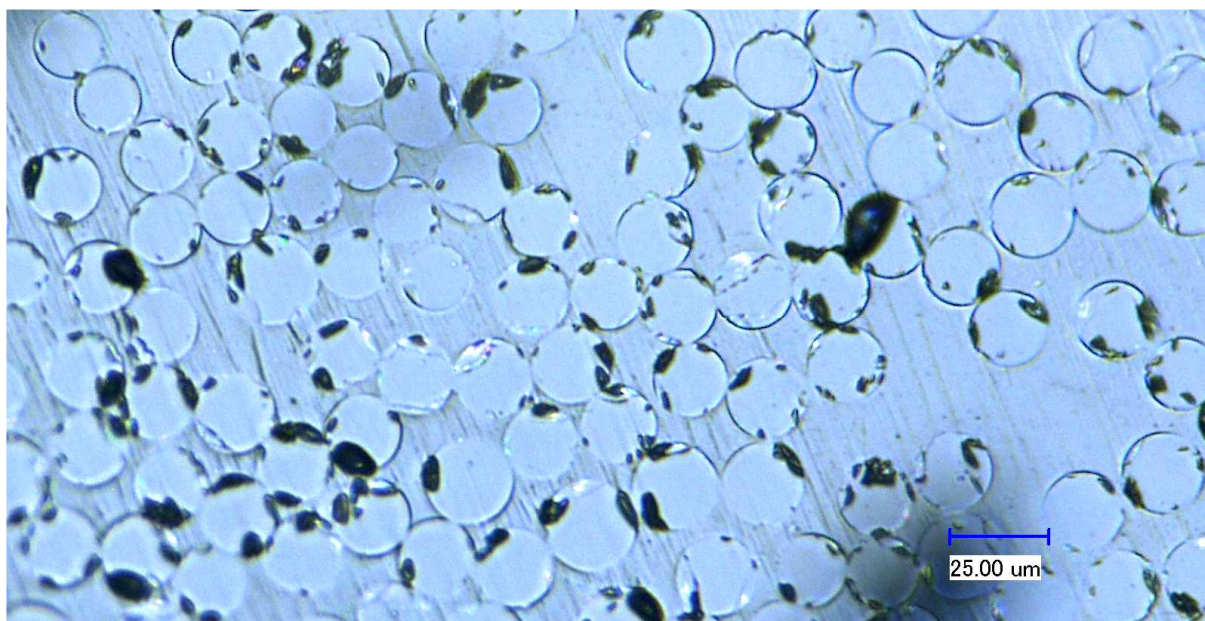
Po vyjmutí z automatické leštičky byl kompozitní vzorek důkladně opláchnut vodou a umístěn do vodní lázně. Zbytkové částice leštící suspenze byly ve vodní lázni odstraněny pomocí ultrazvukového přístroje Virsonic (Ultrasonic cell disruptor 100, Virtis, USA). Při čištění ultrazvukem je nutné zvolit optimální výkon tak, aby bylo čištění efektivní, ale zároveň nedocházelo k delaminaci. Vzorek byl následně důkladně osušen proudem vzduchu. Kvalita povrchu byla ověřena digitálním stereomikroskopem KEYENCE VHX-600 s implementovanou jednotkou pro měření výškových profilů (VHX-S15).

Optimální kvalitu vyleštění povrchu znázorňuje Obr. 3.11.

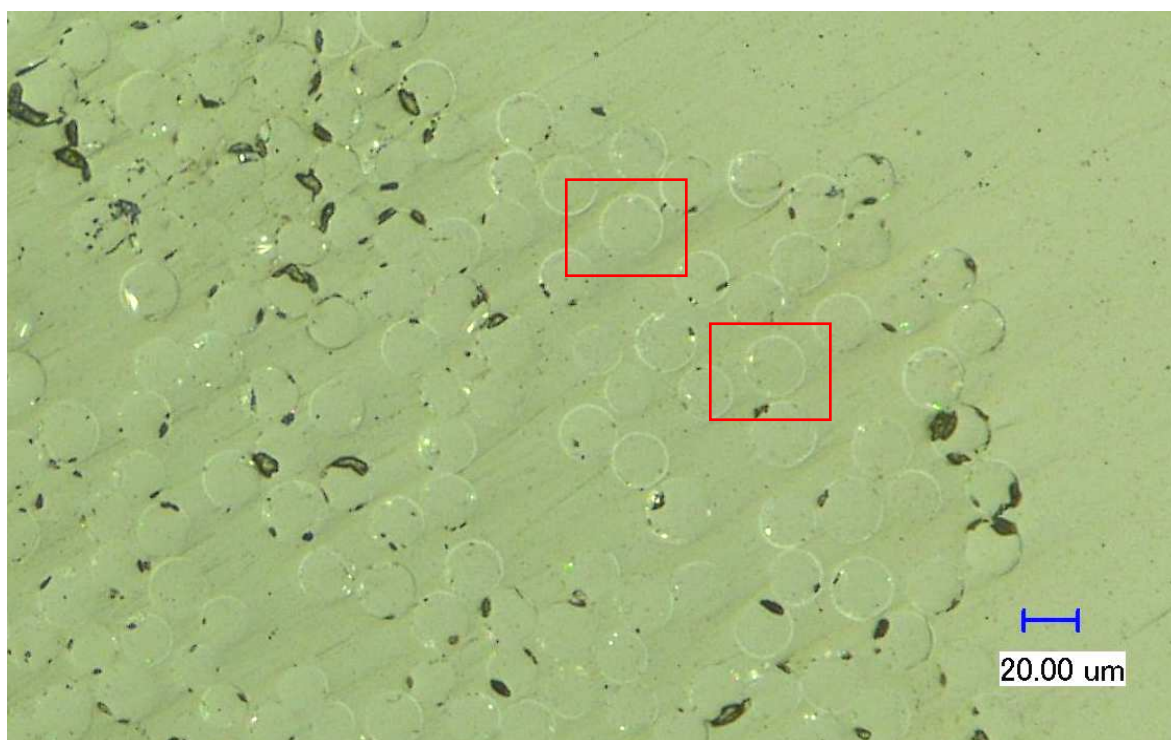


**Obr. 3.9:** OM – nevhodně vyleštěný povrch příčného řezu svazkem, zvětšení 200 $\times$ .





**Obr. 3.10:** OM - nevhodně vyleštěný povrch příčného řezu svazkem, zvětšení 1000×.



**Obr. 3.11:** OM - vyleštěný povrch vzorku s testovatelnými vlákny (viz. výřezy), zvětšení 500×.

### 3.4.1.3. Výběr testovatelného vlákna pro ITS

Pro správný průběh testu a správné vyhodnocení měření IFSS systémem ITS je klíčový výběr optimálního testovatelného vlákna (viz. výřezy v Obr. 3.11). Důležitá je především maximální vzdálenost k nejbližšímu sousednímu vláknu určená jako polovina jeho průměru. Aby bylo vyhodnocení objektivní, je nutné vybrat vlákno, které nemá ostré přechody na rozhraní vlákno/mezivrstva a mezivrstva/matrice viditelné jako kontrastní linka. Vzhledem k množství vláken v makrokompozitním vzorku byla, kvůli zaručení co nejvyšší správnosti měření, vybírána jak vlákna z vnější, tak z vnitřní oblasti svazku.

Důležitým prvkem je i morfologie povrchu. V některých oblastech vyleštěného povrchu vzorku se mohou vyskytovat nerovnosti vzniklé nerovnoměrným vyleštěním. Tyto nerovnosti mohou způsobit částečné rozostření vlivem naklonění roviny zaostření a znesnadnit nebo úplně znemožnit stanovení delaminace v předepsaném rozsahu. Správné zaostření mikroskopu lze posoudit pomocí částečného zobrazení stínu v oblasti snímané CCD prvkem kamery (viditelné na Obr. 3.12 v rozích snímků).

Pro test nejsou vhodná vlákna s přítomností velkých úlomků skla, vlákna kontaminovaná výrazným množstvím částicemi aluminy, vlákna osamocená na okraji svazku, vzájemně se dotýkající vlákna a vlákna eliptická (nejsou orientována v podélné ose indentoru).

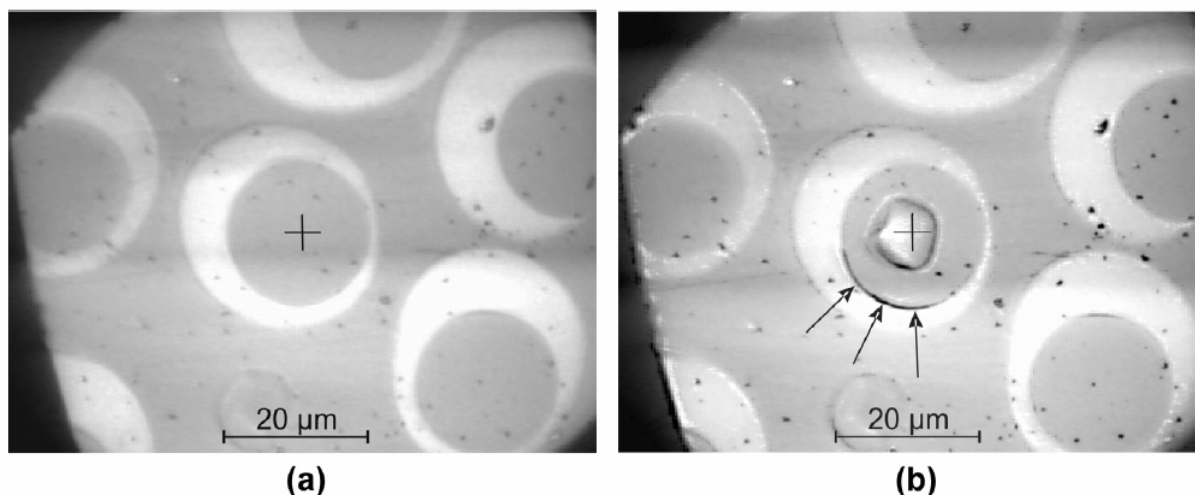
#### 3.4.1.4. Průběh testování a postup měření

**Po nalezení a zaostření testovatelného vlákna následuje:**

- 1) Nalezení polohy indentoru pomocí testovacího indentu do polymerní matrice.
- 2) Nalezení středu testovaného vlákna.
- 3) Kontinuálního zatěžování povrchu vlákna indentorem za vzniku trhliny v místě delaminace.
- 4) Ukončení testu při vhodném úlu delaminace.

Testovací indent do polymerní matrice slouží ke stanovení přesných 3D souřadnic na povrchu kompozitu. Ke správnému určení IFSS je nutné opakovat testovací indenty do té doby, než budou jednoznačně dány prostorové souřadnice a povrch bude dostatečně zaostřen. Poté je možné přejít k vybranému blízkému vláknu a zahájit sekvenci indentů s postupně se zvyšující zátěží.

Postupné zatěžování vlákna indentorem znázorňuje Obr. 3.12: (a) – testovatelné vlákno před prvním indentem (pod vláknem je patrný testovací indent sloužící k nalezení 3D souřadnic povrchu), (b) – zvyšováním zátěže působící na indentor dochází k deformaci povrchu vlákna a působící síla je přenášena mezivrstvou do polymerní matrice, zároveň dochází ke vzniku viditelné trhliny způsobené delaminací na rozhraní vlákno-matrice, která dosáhla požadovaného limitu středového úhlu vlákna ( $90 - 120^\circ$ ) požadovaného pro správné ukončení testu. V tomto bodě je zaznamenána maximální zátěž a ukončen test. Pro ověření správnosti lze při pochybnostech v rozsahu delaminace (např. vlivem rozostření optického mikroskopu v průběhu testování) ve zvyšování zátěže pokračovat a určit optimální zátěž pro ukončení testu zpětně.



**Obr. 3.12:** ITS, OM - průběh delaminace vlákna z polymerní matrice, zvětšení 2000×:  
(a) - stav před indentací, (b) – šířící se trhlina.

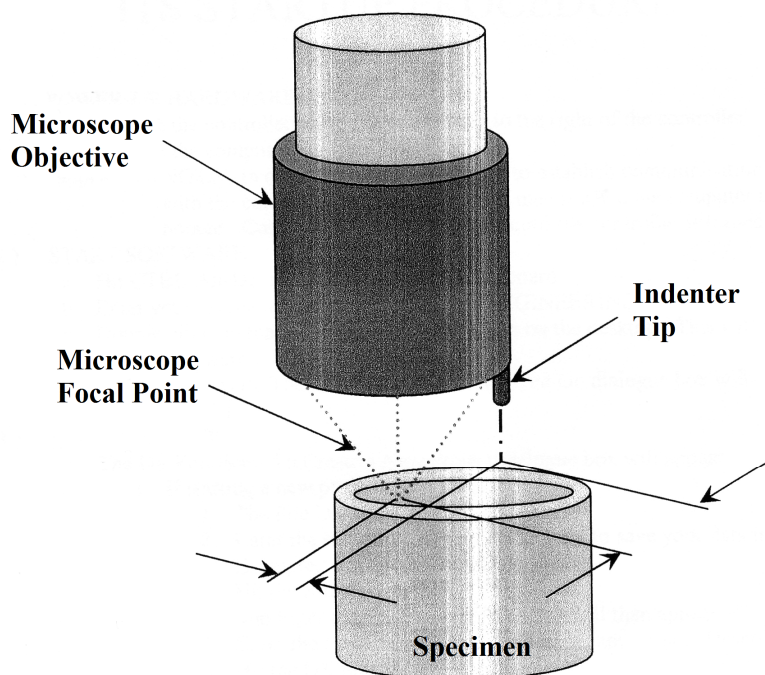
### **Postup měření:**

- 1) Po zapnutí přístroje a nastavení vstupních podmínek byl testovaný vzorek vložen do držáku pod objektivem ITS a pomocí aretačních šroubů vyrovnán do přesné vodorovné polohy. První zaostření na vyztužující vlákna proběhlo při padesátinásobném zvětšení, následovalo přesnější zaostření při stonásobném zvětšení.
- 2) Na příčném vyleštěném řezu kompozitním vzorkem bylo při zvětšení 2000× nalezeno testovatelné vlákno s vhodnými parametry pro výpočet IFSS (viz. kap. 3.4.2.1. a obr. 3.16).
- 3) V blízkosti vlákna byla kalibrována vertikální osa (zátěž 0,0500 g; stanovena výška indentoru nad povrchem vzorku).
- 4) Byla určena přesná poloha indentoru pomocným indentem (zátěž 4,0000 g; indent byl viditelný na vyleštěném povrchu polymerní matrice).
- 5) Ovládací kurzor byl vycentrován dle umístění pomocného indentu a přesunut nad střed vhodného vlákna. Byly zadány charakteristické vstupní hodnoty testovaného vlákna (průměr a vzdálenost od nejbližšího sousedního vlákna).
- 6) V průběhu samotného měření byla postupně zvyšována zátěž přenášená hrotem indentoru na povrch vlákna a sledována míra delaminace na rozhraní vlákno-matrice viditelná v mikroskopu jako postupně se zvětšující trhlina. Zvyšování zátěže probíhalo do té doby, než došlo k delaminaci vlákna minimálně v jedné čtvrtině jeho obvodu ( $90^\circ$ ) a maximálně jedné třetině jeho obvodu ( $120^\circ$ ). Viz. šipky na obr. 3.12.
- 7) Vyhodnocena IFSS.

### **3.4.1.5. Konfigurace ITS**

#### **Měřicí přístroj ITS je zkonstruován z následujících součástí:**

- Světelného mikroskopu MITUTOYO FS 100 (Japan) se zabudovaným CCD kamerovým modulem Sony XC-75 (zvětšení 100 – 2000)
- Mikroindentačního nástavce se zaměnitelným indentorem připojeným k objektivu mikroskopu (viz. Obr. 3.13)
- Diamantového indentoru MTS (kruhový rádius 12  $\mu\text{m}$ )
- Poziční jednotky se třemi programovatelnými servomotory upravujícími polohu kompozitního vzorku v třidimenzionálním souřadném systému
- Mikrováhu s implementovaným držákem vzorku detekující působící sílu
- PC kontrolní a ovládací jednotky
- Antivibračního stolu



**Obr. 3.13:** Objektiv IFS s integrovaným indentorem zaostřený na povrch kompozitního vzorku [94].

#### 3.4.1.6. Efekty ovlivňující průběh zkoušky ITS

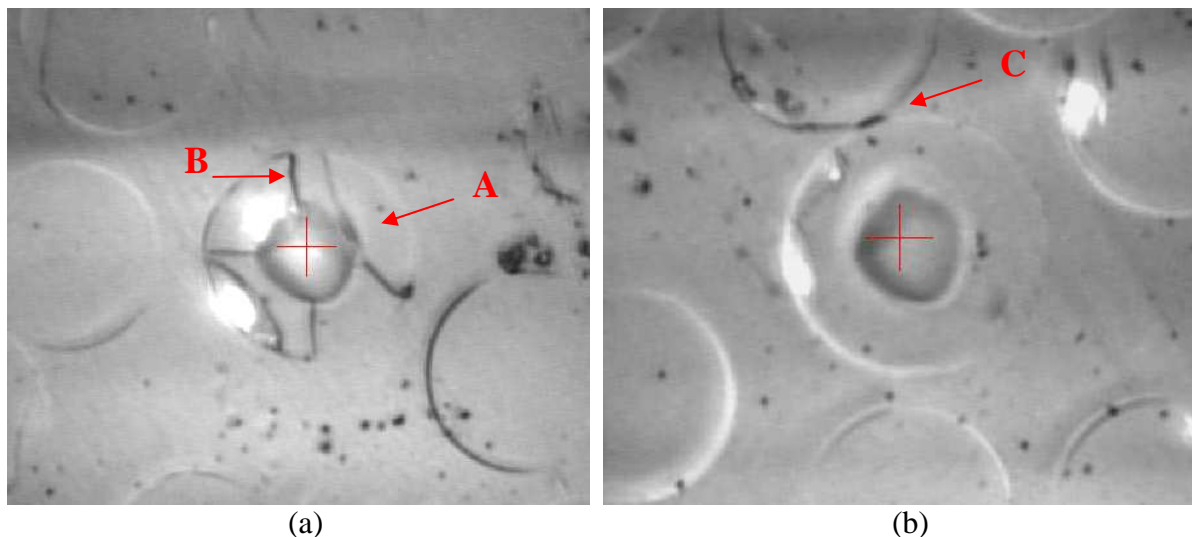
##### **Destrukce povrchu vlákna**

V porovnání s organickými vlákny vykazují skleněná vlákna při působení napětí vyšší křehkost. Z toho důvodu dochází při vyšších zátěžích ke vzniku povrchových odštěpků a příčných trhlin (Obr. 3.14 (a)). Pokud je porušení vlákna rozsáhlé, je test neregulérní. To platí zejména u příčných trhlin v objemu vlákna vznikajících při sekvenci zvyšování zátěže působící na indenter (Obr. 3.14 B). Pokud by příčná trhlinka vznikla při finálním indentu a neovlivňovala určení konečné míry delaminace, lze test považovat za regulérní. U povrchových odštěpků záleží především na jejich rozsahu. Pokud je odštěpek pouze minimálního rozsahu a viditelně neovlivňuje oblast delaminace, lze test považovat za regulérní. Rozsáhlé odštěpky delaminaci ovlivňují výrazněji a je nutno vyhodnotit test jako neregulérní (Obr. 3.14 A).

##### **Kontakt se sousedním vláknem**

V případě nejasnosti dotyku testovaného vlákna s vláknem sousedním se projeví případný dotyk při postupném namáhání vznikem trhliny v místě dotyku vláken (Obr. 3.14 (b), znázorněno jako C). Test je poté nutno považovat za neregulérní. Tento úkaz nastává zejména v případě, kdy je pomocí optické mikroskopie obtížné stanovit, zda jsou mezi vlákny přítomny pouze nadeponované mezivrstvy bez viditelné oblasti polymerní matrice. Z toho důvodu byly do statistiky výsledků započítány pouze testy, kde vzdálenost mezi předpokládanými oblastmi mezivrstev vláken přesáhla 1  $\mu\text{m}$ .



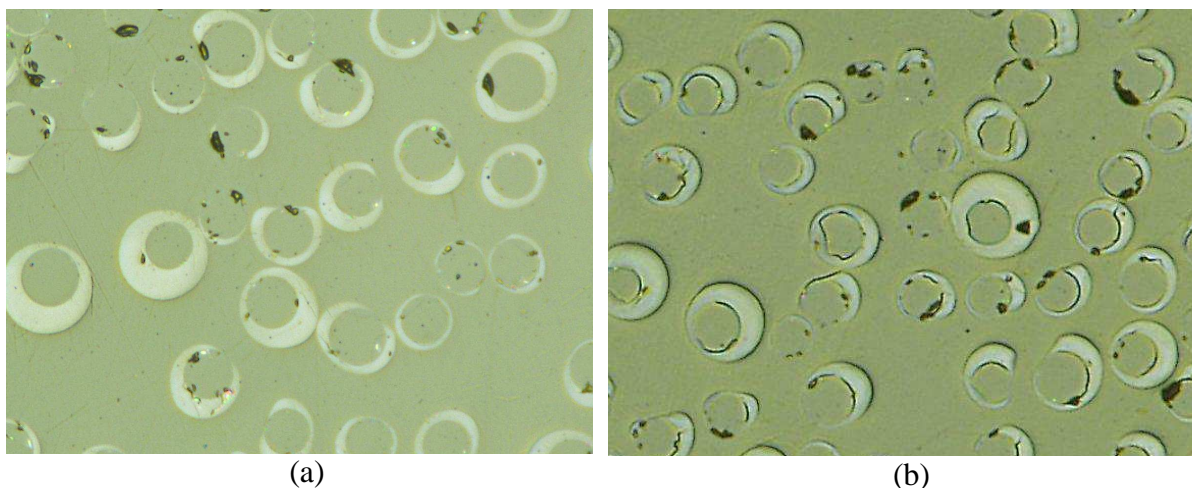


**Obr. 3.14:** ITS, OM - trhliny ovlivňující průběh testu, zvětšení 2000×:  
A - povrchový odštěpek, B - příčná trhlina, C - trhlina v místě dotyku vláken.

### Vliv vzdušné vlhkosti a vnitřního pnutí

Obr. 3.15 (b) znázorňuje částečnou delaminaci pozorovanou na příčném řezu modelového kompozitu, a to po 14 dnech od optimálního vyleštění, viz. Obr. 3.15 (a). Vzdušná vlhkost přechází difúzí podél rozhraní fází a může rozrušit hydrolyticky nestabilní siloxanovou vazbu. K delaminaci přispívá také vliv vnitřního pnutí deponovaných vrstev, který narůstá s tloušťkou vrstvy. Markantní je zejména u vrstev s tloušťkou 5 a 10  $\mu\text{m}$ , což je patrné v Obr. 3.15 (b), kde je zřejmé, že k delaminaci dochází převážně v místech s výraznější tloušťkou depozitu. U tloušťek 1  $\mu\text{m}$  a nižších je rozhraní výrazně stabilnější a k delaminaci dochází až po několika měsících od vyleštění vzorku.

Delaminace je pozorovatelná jak na rozhraní vlákno/mezivrstva, tak na rozhraní mezivrstva/matrice. Opětovným přebroušením a vyleštěním bylo dokázáno, že adhezní spojení bylo porušeno pouze do hloubky v řádu desetin milimetru.



**Obr. 3.15:** OM – delaminace pp-TVS vrstvy (10  $\mu\text{m}$ ) způsobená vzdušnou vlhkostí a vnitřním pnutím, zvětšení 500×:  
(a) – povrch vzorku po vyleštění, (b) – povrch vzorku po 14 dnech stárnutí.

### 3.4.2. IFSS

#### 3.4.2.1. Výpočet IFSS

Mikroindentační test je založen na měření IFSS u jednotlivých vláken vybraných na vyleštěném příčném řezu kompozitním vzorkem a využívá speciálně zkonstruovaný přístroj ITS. Smyková pevnost na rozhraní je derivována z napětí při selhání na základě výsledků analýzy konečných prvků. Výpočet je založen na kritériu maximálního napětí vedoucího k selhání kompozitní mezifáze ignorujícího reziduální napětí dle rovnice [95, 96]:

$$\tau_{deb} = \sigma_{adj} \cdot \left( \frac{\tau_{max}}{\sigma_{app}} \right)_{fem}, \text{ kde:} \quad (3.3)$$

$\tau_{deb}$  je smyková pevnost na rozhraní při selhání,  
 $\sigma_{adj}$  regulované kompresní napětí působící na vlákno,  
 $\left( \frac{\tau_{max}}{\sigma_{app}} \right)_{fem}$  poměr maximálního napětí na rozhraní a napětí aplikovaného vycházející z analýzy lineárních osově symetrických konečných prvků s kritériem  $t_m/d_f = 0,4$ ;  
 $t_m$  průměrná vzdálenost dvou sousedících vláken,  
 $d_f$  průměr vlákna.

Z metod analýzy pomocí konečných prvků a analytického řešení maximálního smykového napětí ( $\tau_i$ ) na mezifázi vyplývá model výpočtu založený na tahové zkoušce pro jednotlivé vlákno ignorující deformaci matrice [97]:

$$\tau_i = P \cdot \frac{\left[ \frac{4G_i}{t_i \cdot d_f \cdot E_f} \right]^{\frac{1}{2}}}{\pi \cdot d_f}, \text{ kde:} \quad (3.4)$$

$t_i$  je tloušťka mezifáze,  
 $P$  napětí aplikované na vlákno,  
 $G_i$  modul pružnosti mezifáze ve smyku,  
 $E_f$  modul pružnosti vláken v tahu.

Mandell a kol. [95] nahradil v rovnici (3.4) vlastnosti mezifáze za vlastnosti matrice a při jejím vyloučení získal rovnici pro maximální smykovou pevnost na rozhraní:

$$\tau_i = 0,5 \cdot \sigma_{avg} \cdot \left( \frac{G_m}{E_f} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \left( \frac{d_f}{t_m} \right)^{\frac{1}{2}}, \text{ kde:} \quad (3.5)$$

$\sigma_{avg}$  je průměrné napětí aplikované na vlákna,  
 $G_m$  modul pružnosti matrice ve smyku.

Tsai a kol. [98] modifikoval vyjádření rovnice a implementoval mezifázi jako deformaci matrice. Vyjádření maximální smykového napětí na rozhraní má tedy následně tvar:

$$\tau_i = 0,707 \cdot \sigma_{fd} \cdot \left( \frac{G_m}{E_f} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{\tanh(\alpha \cdot l)}{\left[ (G_m/G_i - 1) \cdot \log(1 + 2t_i/d_f) + \log(1 + 2t_i/d_f) \right]^{\frac{1}{2}}}, \text{ kde:} \quad (3.6)$$

$\tanh$  je hyperbolický tangens,  
 $l$  délka vlákna.  
 Parametr  $\alpha$  je definován jako:



$$\alpha = \frac{\frac{2G_i}{E_f \cdot r_f^2 \cdot \log(r_i/r_f)}}{1 + \frac{G_i \cdot \log(r_m/r_i)}{G_m \cdot \log(r_i/r_f)}}, \text{ kde:} \quad (3.7)$$

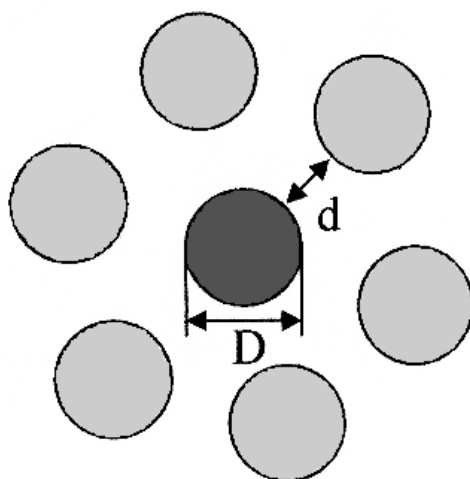
proměnné  $r_f$  (poloměr vlákna),  $r_i$  (poloměr mezifáze) a  $r_m$  (poloměr matrice) reprezentují objemový prvek koncentrického cylindrického systému kompozitu (viz. kap. 3.4.2.2.).

Výsledná generalizovaná rovnice je vyjádřena softwarově pomocí ITS měřicího zařízení a smykové napětí na rozhraní je vyjádřeno jako:

$$\frac{\tau_i}{\sigma_{fd}} = 0,8757 \cdot \left( \frac{G_m}{E_f} \right)^{\frac{1}{2}} - 0,01863 \cdot \log\left( \frac{t_m}{d_f} \right) - 0,026496, \text{ kde} \quad (3.8)$$

$\sigma_{fd}$  vyjadřuje napětí působící na plochu vlákna.

Finální hodnota vyjadřující pevnost ve smyku na rozhraní fází (IFSS) je tedy vypočítána pomocí průměru testovaného vyztužujícího vlákna, maximální vzdálenosti mezi sousedními vlákny (Obr. 3.16), modulu pružnosti polymerní matrice ve smyku, modulu pružnosti vláken v tahu a kompresní zátěže. Výpočet IFSS stanovuje pro co nejpřesnější měření maximální vzdálenost sousedního vlákna k testovanému jako polovinu jeho průměru. Empirická rovnice je zároveň použitelná pro variabilní kombinace vyztužujících vláken a polymerních matric [88].



**Obr. 3.16:** Ideální rozložení vláken v kompozitu pro měření IFSS.

Výsledná obecná empirická rovnice výpočtu IFSS [psi] s konstantami  $A = 0,811 \cdot 10^6$ ,  $B = 0,875696$ ,  $C = 0,018626$ ,  $E = 0,026496$ :

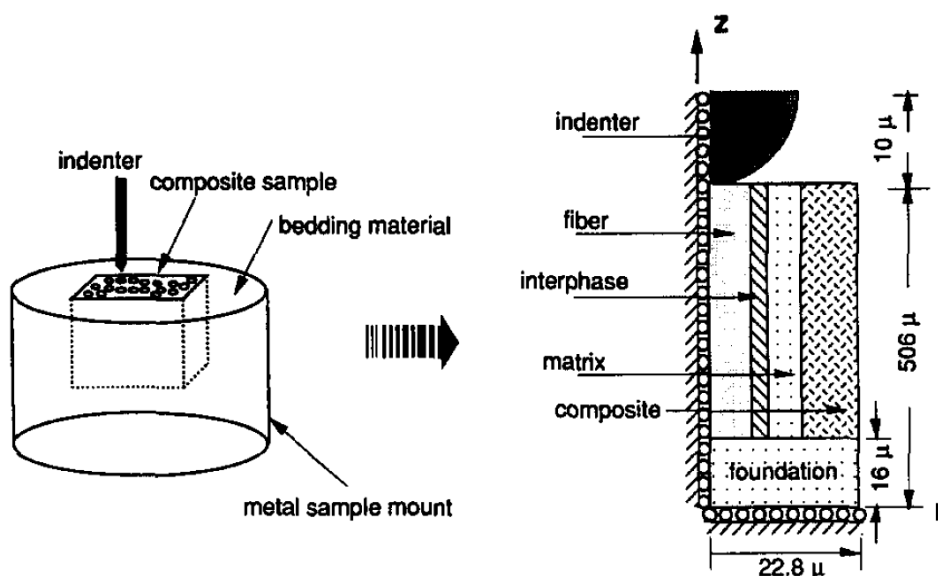
$$IFSS = A \frac{P}{D^2} \left[ B \left( \frac{G_m}{E_f} \right)^{\frac{1}{2}} - C \cdot \log\left( \frac{d}{D} \right) - E \right], \text{ kde:} \quad (3.9)$$

- $P$  je maximální zátěž [g],
- $D$  průměr vlákna [ $\mu\text{m}$ ],
- $G_m$  modul pružnosti matrice ve smyku [psi],
- $E_f$  modul pružnosti vláken v tahu [psi],
- $d$  vzdálenost k nejbližšímu sousednímu vláknu [ $\mu\text{m}$ ].

### 3.4.2.2. Model konečných prvků

Výpočet IFSS pomocí analýzy nelineárního modelu konečných prvků (NLFEM) je výhodný pro stanovení a vyhodnocení materiálových vlastností vlákna vyztuženého polymerního kompozitu i s ohledem na objemový podíl vláken, povrchovou úpravu vyztužujících vláken a konkrétní zpracování vzorku. Přesnost výpočtu podle modelu konečných prvků je umocněna zahrnutím materiálových vlastností matrice a mezifáze a vlivu průměru vláken.

Model konečných prvků zahrnuje kombinaci čtyř koncentrických tabulárních oblastí kompozitu reprezentujících oblast vlákna, mezifáze, blízké matrice a kompozitního bulku. Schematicky je model znázorněn na Obr. 3.9. Indentor byl modelován s tvarem polokoule. Současně bylo prokázáno, že efekt tloušťky kompozitního vzorku je vzhledem k posunu indentoru a stanovení smykového napětí na rozhraní nepodstatný [99].



Obr. 3.17: Mikroindentační test – model konečných prvků [99].

#### *Specifika měření IFSS systémem ITS*

Měřením smykové pevnosti na rozhraní fází se zabývá několik typů přímých metod testování, tyto metody jsou obecně velmi specifické a poskytují numericky velmi odlišné hodnoty, které nemohou být přímo srovnávány. Nevýhoda testů využívajících jednotlivá vlákna zabudovaná v matrici termosetu je složitá příprava mikrokompozitních vzorků, kdy je velmi obtížné optimálně vytvrdit využívané pryskyřice s vysokým podílem styrenu. Dalším úskalím je špatně definovatelný a obtížně reprodukovatelný poloměr menisku matrice smáčející vlákno (mikrodroplet test, pull-out test jednotlivých vláken). Pro systém skleněné vlákno-polyesterová matrice taktéž nelze využít jinak široce používaný fragmentační test, protože není splněna podmínka v dostatečně rozdílném prodloužení. Oproti těmto metodám je příprava kompozitních vzorků pro ITS relativně jednoduchá, a pokud je splněna podmínka kvality vyleštění povrchu vzorku, lze k měření smykové pevnosti na rozhraní využívat makrokompozitních vzorků s jasně definovaným postupem přípravy.

Selhání kompozitu při testování systémem ITS probíhá vlivem smykového napětí a je interpretováno jako selhání na rozhraní vlákno/mezifáze nebo jako selhání mezifáze samotné. Obtížně definovatelná reziduální napětí jsou z výpočtu IFSS založeného na modelu konečných prvků vyloučena a při měření ignorovány. Při testování mohutnějších mezivrstev tloušťky 5 až 10 μm může dojít i k selhání na rozhraní mezifáze/matrice, avšak při samotném testování bylo prokázáno, že tento případ nastává velmi zřídka (méně než v 10 % případů).

Pokud je však mezivrstva velmi tenká nebo opticky nerozlišitelná, nelze přesvědčivě vyhodnotit, který mód se při selhání uplatnil.

Na základě studie bylo dále zjištěno, že tloušťka kompozitního vzorku nehraje při testování roli, přičemž minimální poměr byl stanoven jako  $l/d_f = 36$ , kde:  $l$  – délka vlákna,  $d_f$  – průměr vlákna [99].

### 3.5. Smykový test krátkých trámečků

Pro test krátkých trámečků byl využito univerzálního testovacího zařízení Zwick Z010/TH2A (Zwick GmbH & Co, Ulm, Německo). Jako testovací mód byl využíván tříbodový test krátkých trámečků (*Short beam shear test*). Metoda testu svojí geometrií připomíná zkoušku ohybovou, ale upravuje vzdálenost podpěr tak, aby byl omezen vliv ohybové deformace. Velikost síly je pak přímo úměrná smykovému napětí. Díky eliminaci ohybové deformace při zatěžování je umožněno měřit interlaminární smykovou pevnost kompozitního materiálu. Při tříbodovém uspořádání je zkušební těleso podepřeno dvěma podpěrami a je deformováno trnem při konstantní rychlosti posunu trnu  $1 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ . Test je ukončen, pokud je při testu těleso zlomeno, nebo nedojde k poklesu působící síly o 30 % vzhledem k síle maximální. Test je taktéž ukončen, pokud je průhyb tělesa roven jeho tloušťce. Normativní předpisy pro testování krátkých trámečků určují doporučené poměry pro velikost a tloušťku vzorku jako:

$$\frac{L}{t} = 6,0 \text{ a } \frac{b}{t} = 2,0, \text{ kde: } L - \text{délka [mm]}, t - \text{tloušťka [mm]} \text{ a } b - \text{šířka [mm]}.$$

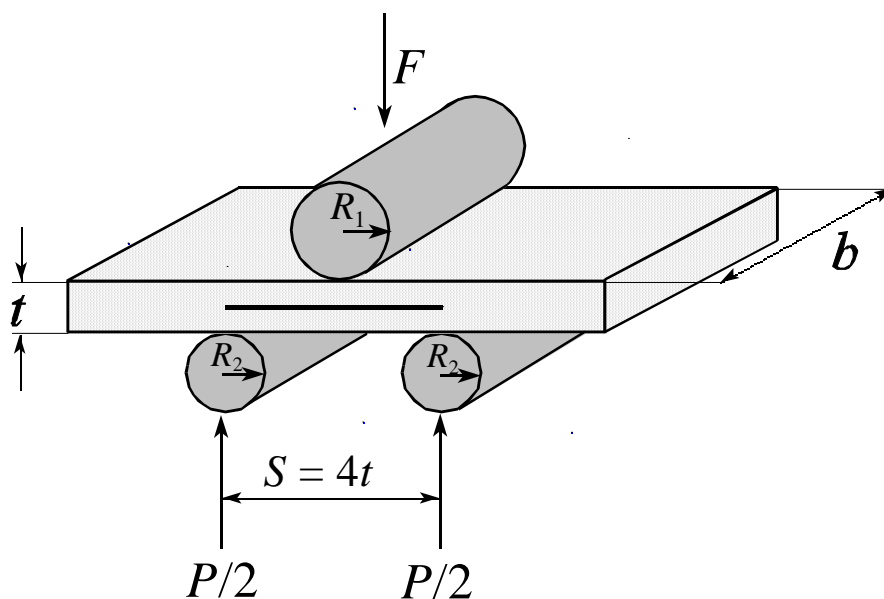
Současně je určeno rozpětí podpěr  $S$  s přesností 0,3 mm:  $\frac{S}{t} = 4,0$  a poloměry podpěr ( $R_2 = 1,5 \text{ mm}$ ) a trnu ( $R_1 = 3 \text{ mm}$ ), viz. Obr. 3.18.

Konfigurace rozměrů průřezu vzorků byla volena tak, aby průřez odpovídal i požadavkům a tolerancím pro ohybovou zkoušku a zároveň bylo zachováno charakteristické interlaminární namáhání ve smyku viditelné jako podélná trhлина v objemu vzorku táhnoucí se od působícího trnu k okraji vzorku (viz. Obr. 3.18).

Interlaminární smyková pevnost  $T$  byla vypočítána dle vztahu:

$$T = \frac{3 \cdot F_{\max}}{4 \cdot t \cdot b} \text{ [MPa]}, \text{ kde} \quad (3.10)$$

$F_{\max}$  je maximální dosažená síla [N].



**Obr. 3.18:** Schéma tříbodového zatěžování se znázorněním interlaminárního smykového porušení materiálu.

**Podmínky a nastavení testování:**

- Rozměr vzorků:  $L = 18 \text{ mm}$ ,  $t = 3 \text{ mm}$ ,  $b = 10 \text{ mm}$
- Měřicí hlava: 10 kN
- $R_2 = 1,5 \text{ mm}$
- $R_1 = 3 \text{ mm}$
- Předzatížení: 20 N
- Rychlost zatěžování trnem:  $1 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$
- Ukončení zkoušky: pokles o 30 %  $F_{max}$
- Minimální počet vzorků v sérii: 5

### 3.6. SEM

Měření bylo provedeno na Fakultě strojního inženýrství, VUT v Brně. K měření byl použit skenovací elektronový mikroskop Philips XL30.

Analyzované objekty tvořily svazky skleněných vláken vytržených z matrice makrokompozitního modelového vzorku tj. část svazku vláken přímo vytrženého z polymerního disku kompozitu nebo vrstva vláken delaminovaná při zkoušce krátkých trámečků. Vzorky byly před samotným měřením elektronovým mikroskopem povrchově upraveny naprášením vrstvy Au.

K analýze byl využit mód sekundárních elektronů při urychlovacím napětí 20 kV, tlaku v komoře  $10^{-4} \text{ Pa}$  a maximálně čtyřtisícinásobné zvětšení.

### 3.7. Studium chemických vlastností (XPS, RBS a ERDA, FTIR)

Povrchové prvkové složení tenkých vrstev pp-TVS/O<sub>2</sub> bylo stanovováno rentgenovou fotoelektronovou spektroskopií za použití přístroje ADES 400 VG umístěného na Fyzikálním ústavu AV ČR v Praze.

Prvkové složení v bulku bylo stanoveno pomocí konvenční a rezonanční spektroskopie Rutherfordova zpětného rozptylu (RBS) a detekce vyražených atomů (ERDA) s využitím

Van de Graafova generátoru s lineárním elektrostatickým akcelerátorem. RBS a ERDA spektra byla vyhodnocena pomocí softwaru GISA 3 resp. SIMNRA a databáze SigmaBase. Oba přístroje jsou umístěny na Ústavu jaderné fyziky AV ČR v Řeži u Prahy.

Pro měření IČ spekter byl využit digitální spektroskop pro náročné aplikace Vertex 80v (Bruker Optics) s vysokým spektrálním rozlišením umístěný na FCH VUT v Brně. Zařízení pracuje pod vakuem zajištěným bezolejovou rotační vývěvou a využívá Michelsonův interferometr. Aby bylo zabráněno kontaminaci komory zařízení vzdušnou vlhkostí, je k zařízení nainstalována sušička vzduchu JUN-AIR. Zařízení disponuje separovanou komorou pro vkládaný vzorek oddělenou od komory s optickými komponentami pneumatickými ventily. Všechny funkce spektroskopu jsou ovládány obslužným softwarem OPUS.

Pro výpočet výsledného spektra bylo nutné nejdříve provést měření naprázdno (bez křemíkové podložky). Ze změřeného signálu bylo pomocí Fourierovi transformace získáno jednobanňové referenční spektrum  $R(\nu)$ . Druhý interferogram byl vytvořen s vloženým vzorkem, čímž bylo získáno jednobanňové spektrum vzorku  $S(\nu)$ . Finální spektrum  $T(\nu)$  bylo vypočítáno odpočtem absorpce křemíku od změřeného spektra:

$$T(\nu) = S(\nu)/R(\nu) \quad (3.11)$$

Spektra byla stanovována v měřicím rozsahu  $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ , s rozlišením  $0,2 \text{ cm}^{-1}$  a krokem po  $4 \text{ cm}^{-1}$ . Nejčastěji byl využíván 256 násobný počet skenů. Před samotným měřením byl pracovní prostor vyčerpán na tlak  $< 200 \text{ Pa}$ .

### 3.8. Spektroskopická elipsometrie

Pro měření vybraných fyzikálních vlastností deponovaných vrstev byl využit spektroskopický elipsometr UVISEL (Horiba Jobin-Yvon) umístěný na FCH VUT v Brně. Zařízení pracuje s 75 W xenonovou lampou. Měření funguje na základě fází modulované elipsometrie, přičemž hlavní prvky elipsometru jsou zafixované v následujících pozicích: analyzátor –  $45^\circ$ , polarizátor –  $45^\circ$  a modulátor –  $0^\circ$ . Dopad světelného paprsku na povrch vzorku je fixován na úhel  $70,3^\circ$ . Výstupní signál byl přiváděn na multikanálový spektrograf s monochromátorem FUV 200 analyzující vlnové délky  $190 - 830 \text{ nm}$ . Finální výstup (ve formě elektrického signálu) byl vyhodnocen za pomoci softwaru DeltaPsi 2.

Vzorky byly měřeny v intervalu vlnových délek  $300 - 830 \text{ nm}$  s krokem po  $2 \text{ nm}$ .

### 3.9. Nanoindentace

Nanoindentační měření bylo prováděno na FCH VUT v Brně na skenovacím sondovém mikroskopu NTEGRA Prima/Aura v kombinaci se speciální nanoindentační hlavou TriboScope TS-75 (Hysitron Inc.). Vysoké spolehlivosti a citlivosti měření bylo dosaženo díky konstrukci sondového mikroskopu využívající masivní titan, což zaručuje dostatečnou mechanickou tuhost konstrukce. Nanoindentační hlava je připojena na vlastní řídicí jednotku s obslužným softwarem TriboScan 8.0. Indentačním hrotem je možné pohybovat, kromě osy  $z$ , i v ose  $x$ , což umožňuje provádět vrypová měření. Posun je zprostředkováván kapacitním 2D převodníkem, který zprostředkovává maximální zatížení  $11,117 \text{ mN}$ . Maximální použitelné zatížení je  $10 \text{ mN}$  [100].

Pro měření byl využit trojboký diamantový hrot Berkovich s poloměrem zakřivení  $50 \text{ nm}$  a vnějšími úhly mezi stěnami  $142,35^\circ$  (Hysitron Inc.). Indentor byl kalibrován na slinutý křemen.

Měření bylo prováděno pomocí módu cyklické nanoindentace s extrapolací k nulové hodnotě kontaktní hloubky, tím je zajištěno, že měření nebude ovlivněno substrátem. V průběhu měření byl indentor postupně zatěžován až do maximálního normálového zatížení ( $10 \text{ mN}$ ). Měření bylo provedeno celkem pětkrát pro každý vzorek. Z indentačních křivek

byla, dle metody Oliver-Pharr, určena výsledná tvrdost vrstvy  $H$  a modul pružnosti  $E$ . Před samotným měřením byl povrch vzorku proskenován ( $50 \times 50 \mu\text{m}$ ) hrotem Berkovich. Tím bylo vyloučeno nestandardní měření na čímkoliv znečištěném povrchu vzorku. Měření bylo prováděno na vzorcích s vrstvami o tloušťce  $1 \mu\text{m}$  deponovanými na křemíkový substrát.

Měření adheze pomocí vrypového testu bylo prováděno na vzorcích s vrstvami o tloušťce  $0,1 \mu\text{m}$  deponovanými na substrát skleněný. Při měření byla postupně zvyšována normálová síla působící na hrot od  $0 \text{ mN}$  až do maximální nastavené hodnoty. Hodnota maximálního normálového zatížení obvykle odpovídala  $6 \text{ mN}$ , u některých vzorků však bylo nutné využít maximální možné zatížení indentoru ( $10 \text{ mN}$ ). V rámci měření byly všechny vrypy provedeny při standardní délce vrypu  $10 \mu\text{m}$ .

### 3.10. Mikroskopie atomárních sil – AFM

Všechna měření probíhala za pomoci přístroje NTEGRA Prima/Aura (NT-MDT) na Fakultě chemické VUT v Brně. Kvůli eliminaci vibrací je přístroj umístěn ve specializované laboratoři na tlumícím stole TS 150 (TableStable Ltd.) s aktivním tlumením vibrací do  $1 \text{ kHz}$ . Vyšší frekvence vibrací jsou tlumeny podstavcem z bloku žuly. K přístroji je implementována kamera s optickým mikroskopem, který slouží ke kontrole povrchu vzorku, výběru skenovacího místa a nastavení laserové stopy na konec raménka s hrotem.

Získané topografické mapy a z nich vypočítané hodnoty RMS drsnosti byly měřeny v semi-kontaktním módu pomocí raménka NSG 03 (NT-MDT) s tuhostí  $0,35 - 6,06 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$  a rezonanční frekvencí  $47 - 150 \text{ kHz}$ . Měření bylo prováděno hrotem s poloměrem zakřivení menším než  $10 \text{ nm}$  (typicky  $6 \text{ nm}$ ). Hrot je umístěn na volném konci raménka vycházejícího z rigidní základny (čipu) vyrobeného z monokrystalu křemíku N-typu dopovaného antimonem. Skenování bylo prováděno pomocí vzorkového podstavce s řízeným zdvihem ovládaným piezoskenorem. Bodové rozlišení výstupních obrázků nastaveno na  $256 \times 256$  pixelů. Jako vyhodnocovací software využit program Nova.

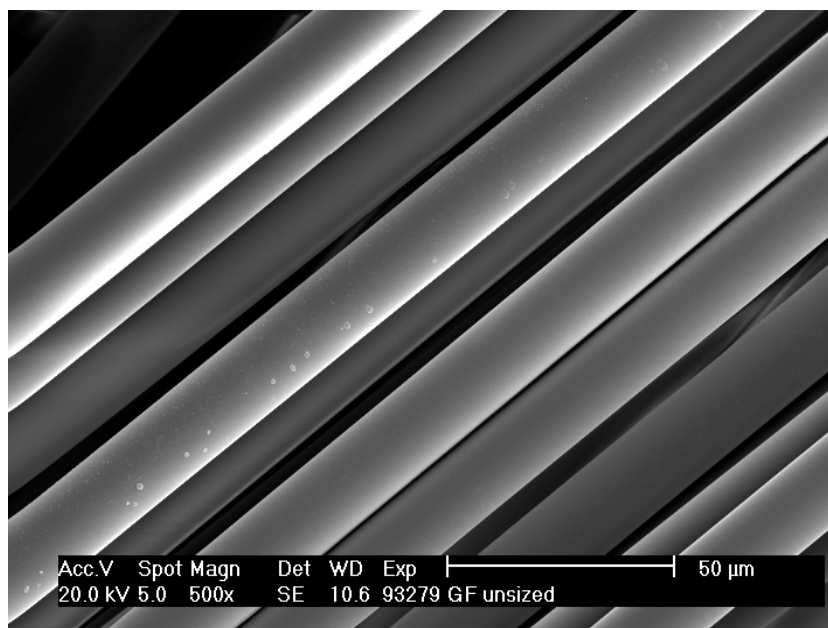
### 3.11. Profilometrie

Profilometrická měření byla prováděna na přístroji Dektak XT (Bruker) umístěného na specializovaném pracovišti na FCH VUT v Brně. Všechna měření probíhala při použití hrotu o poloměru  $12,5 \mu\text{m}$  a zátěži  $2 \text{ mg}$ . U deponovaných tenkých vrstev byl snímán totální výškový profil měřený přes oblast nulové tloušťky depozitu. Jako vztažná nulová hodnota tloušťky byl využíván čistý povrch křemíkového substrátu. Depozit byl z křemíkového substrátu odstraňován mechanicky.

## 4. VÝSLEDKOVÁ ČÁST

### 4.1. Charakterizace neupravených vláken

Jako základní substrát pro depozici plazmových polymerů na bázi TVS byla využita skleněná vlákna bez povrchové úpravy, která byla ihned po procesu zvlákňování protahována čistou vodou bez přidaných aditiv využívaných pro komerční úpravy. Před dalším zpracováním byla, pomocí důkladné SEM analýzy, na povrchu vláken odhalena přítomnost drobných útvarů, které s největší pravděpodobností odpovídají zbytkům komerčních aditiv, která nebyla při protahování vodou dostatečně odstraněna z vany a aplikátoru komerční úpravy (viz. Obr. 4.1).



**Obr. 4.1:** SEM – kontaminace povrchu neupravených vláken.

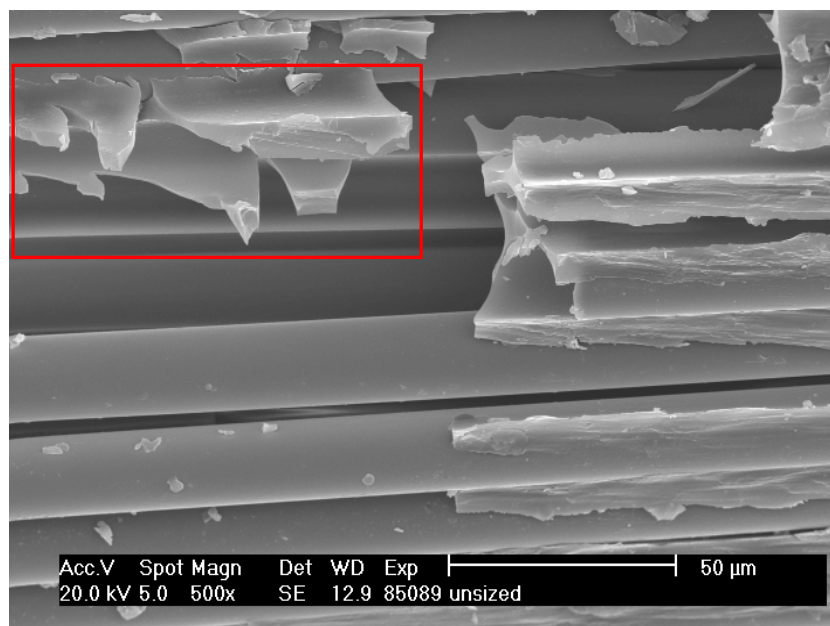
Znečištění povrchu vláken je při dalším zpracování nežádoucí a způsobuje zkreslování výsledků. Z tohoto důvodu není plazmatická úprava kontinuálně nanášena na celém povrchu vláknového substrátu a zhoršuje výsledky mechanických testů. I z tohoto důvodu byla před depozicí vrstev pp-TVS zařazena předúprava vláken v kyslíkovém nebo argonovém plazmatu, která přítomné nečistoty částečně odstraňuje, což se projevuje zvýšením tlaku v depoziční komoře při předúpravě. Vlákná po očištění v plazmatu a následné kontrole pomocí SEM vykazují větší čistotu povrchu, přesto však na jejich povrchu zůstává prokazatelné znečištění uhlovodíky, což bylo zjištěno pomocí XPS analýzy, kdy povrch vláken vykazuje obsah 38 at.% uhlíku, což je z části způsobeno zbytkovým znečištěním a z části znečištěním povrchu uhlíkem při vyjmutí z vakua před měřením XPS. Přesná analýza s eliminací pobytu substrátu na vzduchu a uložením v přechodové vakuové komoře není vzhledem ke konstrukci depozičního reaktoru možná.

Z měření mechanických vlastností bylo následně prokázáno, že zbývající povrchové znečištění ovlivňuje výsledky mechanických testů jen minimálně, což je patrné z chybové statistiky měření. Zároveň, vzhledem k množství vláken použitých při přípravě kompozitu, je velmi nepravděpodobné, aby byly zbývající povrchové nečistoty koncentrovány lokálně.

## 4.2. Charakterizace kompozitního rozhraní – SEM

Základní vizuální charakterizace adheze na rozhraní vlákno/matrice byla provedena na vzorcích se svazky vláken vytrženými z polymerní matrice při tahové zkoušce. Během zkoušky byl svazek vláken se specifickou úpravou vytržen z disku modelového kompozitního vzorku a pomocí SEM byla zkoumána část svazku vytržená z polymerní matrice, přičemž bylo možné určit a demonstrovat i přítomnost plazmochemicky nanesených vrstev. Posouzení míry adheze na rozhraní kompozitních fází lze uskutečnit zejména na základě morfologie povrchu vlákna a přítomnosti pryskyřice vyvázané k povrchu vláken, míry fragmentace polymerní matrice a míry fragmentace vláken.

### 4.2.1. Neupravená vlákna

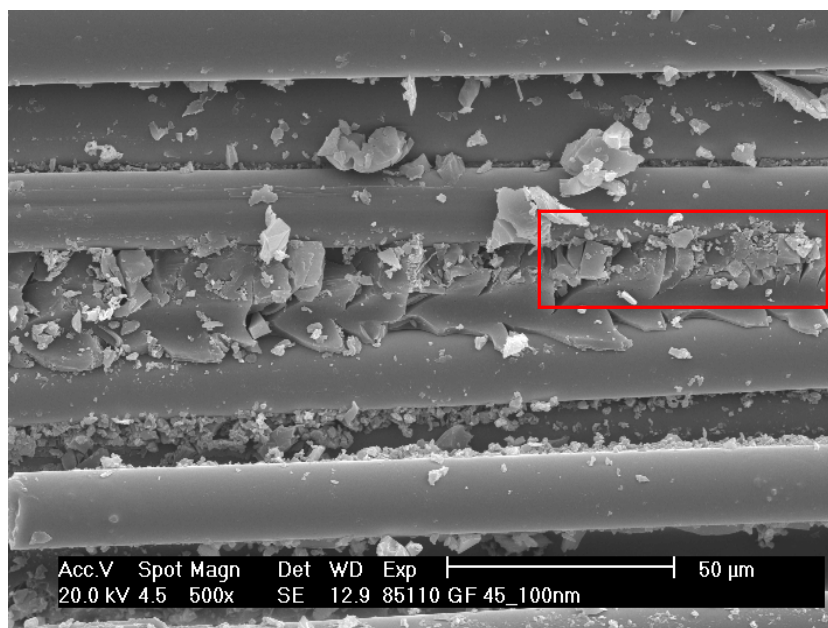


**Obr. 4.2:** SEM – svazek neupravených vláken vytržených z polymerní matrice.

Na Obr. 4.2 je zobrazen výřez vytržených vláken při zvětšení 500×. Vzhledem k tomu, že jsou vytržená vlákna celistvá a bez poškození, lze i pomocí vizuálního posouzení předpokládat, že bude výsledná adheze na rozhraní vlákno/matrice velmi nízká, což bylo potvrzeno při testech smykové pevnosti na rozhraní, kdy byla hodnota IFSS pouze 24 MPa. Na nízkou adhezi poukazuje i charakter poškození pryskyřice vyplňující prostor mezi vlákny kompozitu. Pryskyřice není významně fragmentována a lze tedy předpokládat, že byla vlákna ze svazku spíše vytažena a adheze se účastní jen velmi omezené množství kovalentních vazeb. Smyková pevnost na rozhraní tedy spíše demonstruje slabé vazebné interakce a vazbu mechanickou. Typickým prvkem destrukce matrice jsou velké zubovité fragmenty (viz. výřez Obr. 4.2).

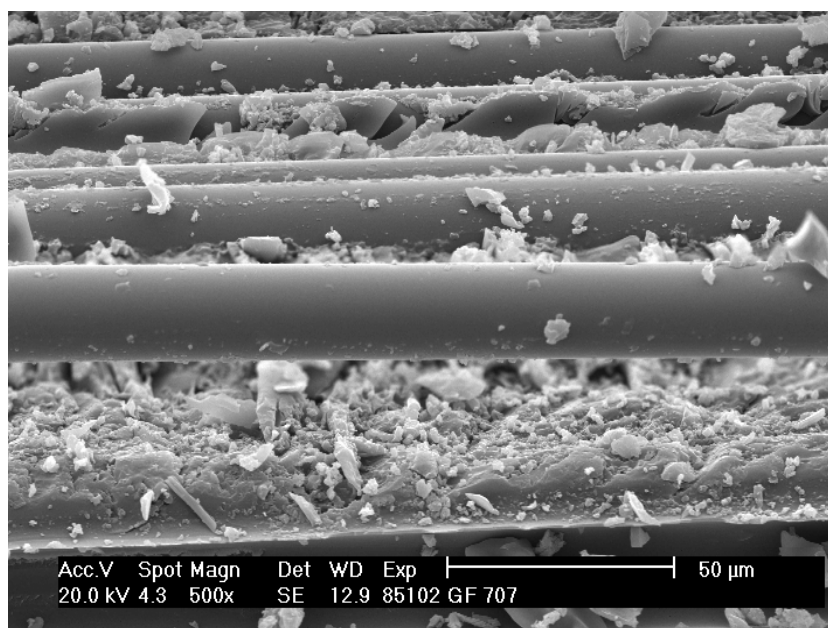


#### 4.2.2. Plazmaticky upravená vlákna

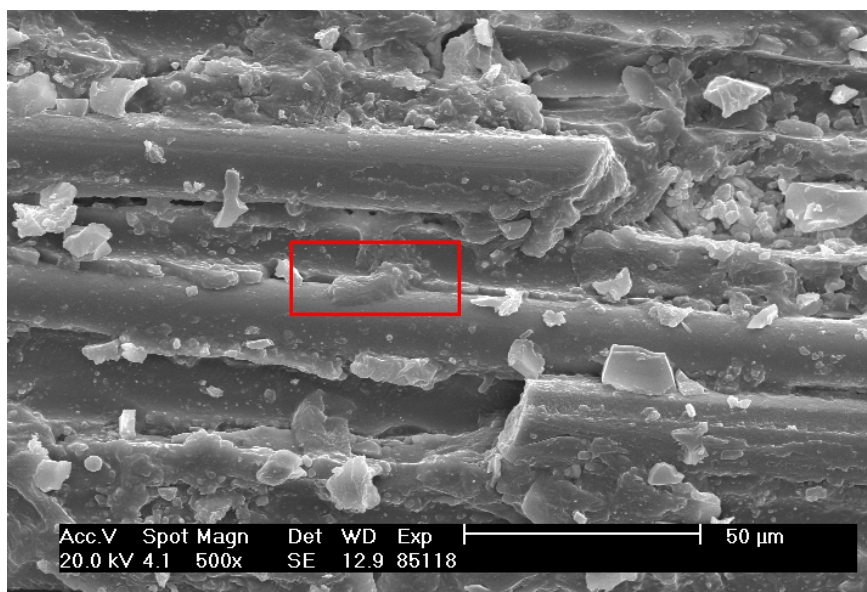


**Obr. 4.3:** SEM – plazmaticky upravený svazek vláken vytržený z polymerní matrice – nízká adheze.

Obr. 4.3 znázorňuje svazek vláken vytržený z polymerní matrice s nanesenou tenkou vrstvou pp-TVS o tloušťce 100 nm. Zvýšenou adhezi ( $IFSS = 102 \text{ MPa}$ ) demonstruje zvýšené množství drobných fragmentů polymerní matrice a její chemické vyvázání k vláknu (viz. výřez Obr. 4.3). Krátká depozice při nanášení 100 nm pp-TVS (42 s) sice způsobuje, oproti vláknům neupraveným, významný nárůst smykové pevnosti na rozhraní, ale na druhou stranu je velmi pravděpodobné, že je část vláken ve svazku upravena nedostatečně, což poskytuje významný prostor k dalšímu zlepšení. V porovnání s vlákny upravenými komerčně ( $IFSS = 103 \text{ MPa}$ ) je vizuální charakter porušených rozhraní velmi podobný (viz. Obr. 4.4).



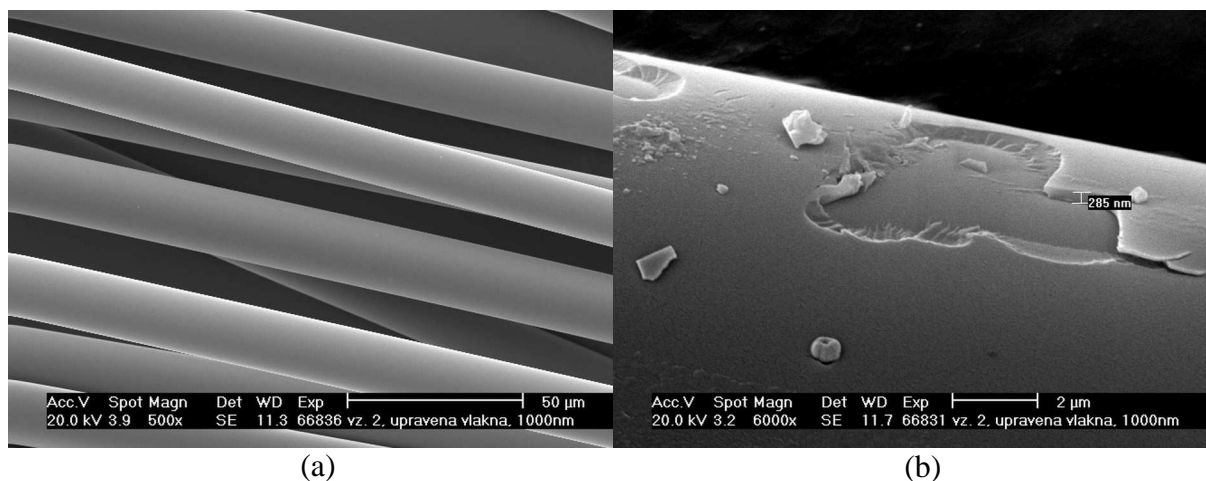
**Obr. 4.4:** SEM – komerčně upravený svazek vláken vytržený z polymerní matrice.



**Obr. 4.5:** SEM – plazmaticky upravený svazek vláken vytržený z polymerní matrice – vysoká adheze.

Obr. 4.5 zobrazuje porušený kompozitní systém s mezivrstvou na bázi pp-TVS o tloušťce 5  $\mu\text{m}$  a smykovou pevností na rozhraní 136 MPa. V porovnání s vlákny neupravenými, komerčně upravenými a s vlákny s nedostatečnou plazmatickou úpravou je demonstrován charakter porušení výrazně odlišný. Během destrukce dochází k významné fragmentaci skleněných vláken a vzhledem k pevnosti kovalentního spojení vlákno/matrice je výrazná přítomnost zbytků polymerní matrice navázaných na povrch skleněného vlákna (příklad viz. výřez Obr. 4.5). Selhání kompozitu je provázáno vznikem poruch jak na rozhraní vlákno/mezivrstva, tak na rozhraní mezivrstva/matrice. Vlivem vysoké adheze nedochází ke vzniku typických zubovitých útvarů v objemu matrice, které jsou typické pro adhezi nižší. Vysoké smykové napětí přenášené z vlákna na matici je také charakteristické přítomností úlomků matrice, které nejsou ostře ohraničeny, nelze tedy říct, že by byla vlákna „vysunuta“ z bulku matrice, což je taktéž typické pro adhezi nižší.

Důkaz kontinuity plazmochemicky deponované vrstvy je uveden v Obr. 4.6. Samotná vlákna s deponovanou vrstvou (Obr. 4.6 (a), tloušťka vrstvy 1000 nm) nevykazují významné rozdíly v drsnosti, přičemž přítomnost pp-TVS vrstvy je pozorovatelná v místech, kde došlo k mechanickému namáhání při manipulaci s plazmaticky upravenými vlákny, viz. Obr. 4.6 (b).



**Obr. 4.6:** SEM – pp-TVS vrstva deponovaná na svazek skleněných vláken:  
 (a) svazek s nadeponovanou vrstvou pp-TVS,  
 (b) defekt povrchové vrstvy způsobený mechanickým namáháním.

### 4.3. Aparatura A2

#### 4.3.1. Depozice tenkých vrstev a příprava primárního kompozitu

Aby bylo dosaženo co nejlepší reprodukovatelnosti, byly kompozitní vzorky připravovány dle přesného časového scénáře, který se pro jednotlivé série vzorků neměnil. Vláknová výztuž s plazmaticky nanesenou polymerní vrstvou byla zpracována do formy makrokompozitního vzorku ihned po vyjmutí z reaktoru PECVD aparatury. Tím byla omezena interakce povrchu připravené mezifázové vrstvy se vzduchem vedoucí k povrchové oxidaci, která v závislosti na čase ovlivňuje adhezi na rozhraní fází. Negativním faktorem je také interakce se vzdušnou vlhkostí (viz. 3.4.1.6.). Zabudováním plazmaticky ošetřených vláken do polymerní matrice bylo zabráněno pronikání vlhkosti kolmo na směr orientace vláken. Pro analýzy chemických, fyzikálních a povrchových vlastností byl plazmový polymer nanášen na plošné substráty. V závislosti na sledovaných parametrech byly využívány křemíkové a skleněné substráty.

Klíčovými faktory pro zajištění dostatečné reprodukovatelnosti výsledků získaných pomocí mikroindentace jsou zejména dodržení přesných depozičních podmínek (viz. 3.2.2.2.), přesná příprava makrokompozitních vzorků (viz. 3.3.1.) a zajištění optimální kvality struktury povrchu modifikovaných vzorků pomocí metalografických technik (viz. 3.4.1.1.).

Kompletní seznam depozic na vláknové substráty uveden v Příloze č. 1.

### 4.3.2. Výsledky TVS

V rámci přípravy tenkých vrstev na bázi pp-TVS byla připravena výkonová série s rozdílným efektivním výkonem a pulzním poměrem a série s rozdílnou tloušťkou deponované vrstvy. Připravené kompozitní vzorky byly podrobeny měření IFSS. Chemické, fyzikální a povrchové vlastnosti tenkých vrstev pp-TVS deponované za různých podmínek byly analyzovány pomocí vybraných charakterizačních technik.

#### 4.3.2.1. Chemické vlastnosti

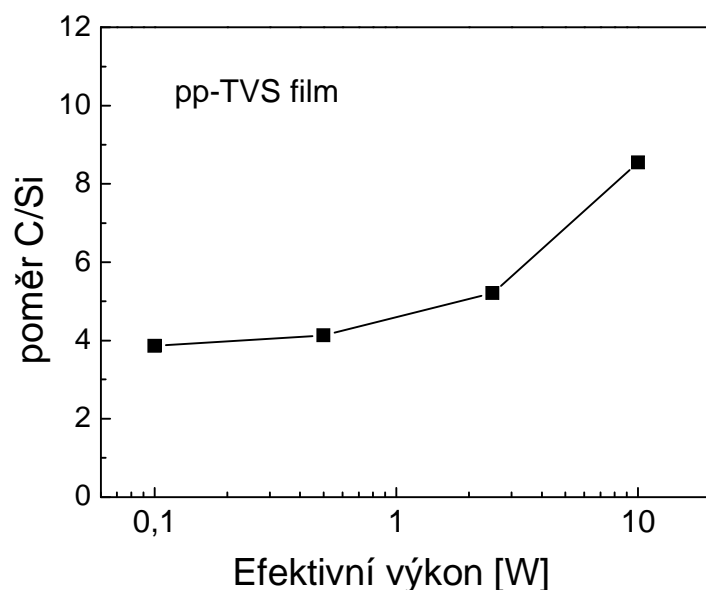
Prvkové složení vybraných vrstev pp-TVS deponovaných při výkonu 2,5 W včetně porovnání s komerční a kyslíkovou úpravou uvádí Tab. 4.1. Výsledný, poměrně vysoký obsah uhlíku na povrchu vláken ošetřených O<sub>2</sub> plazmatem reflektuje z části přítomnost znečištění vlivem zbytkových komerčních aditiv a z části kontaminaci vláken uhlíkem po vyjmutí z reaktoru před samotným měřením. U pp-TVS vrstev je patrný významný nárůst koncentrace uhlíku s tloušťkou depozitu, který reflektuje nárůst vrstvy plazmového polymeru a efektivitu pokrytí povrchu vláken. U vrstvy s tloušťkou 1000 nm lze předpokládat, že je povrch vláken téměř kompletně pokryt vrstvou pp-TVS, což dokazuje zastoupení vápníku. Komerční úprava je z velké části složena z organických aditiv (lubrikantů, surfaktantů, filmotvorných činidel apod.), tudíž vykazuje vysoké procentuální zastoupení uhlíku a nízké procento kyslíku (17,1 at.%), který je naopak potřebný pro navázání plazmového polymeru přes siloxanovou vazbu. Z analýzy je patrné, že nejvyšší zastoupení kyslíku na povrchu (41,9 at.%) mají vlákna s povrchovou úpravou pomocí O<sub>2</sub> plazmatu.

**Tab. 4.1:** Chemické složení povrchu vláken – XPS analýza významných prvků.

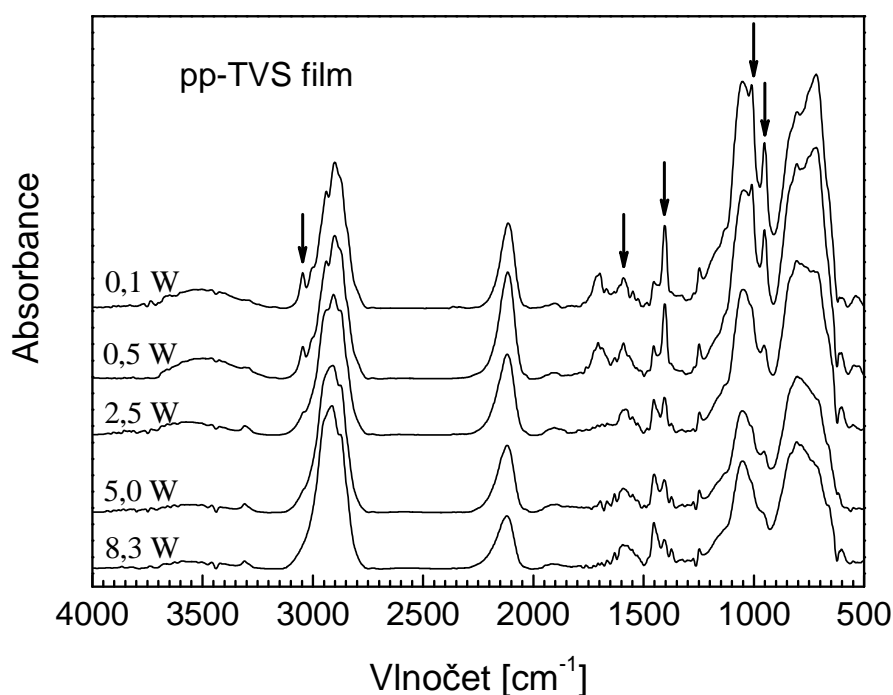
Typ úpravy	At. %	C	O	Si	Ca
O <sub>2</sub> plazma		38,9	41,9	15,7	3,4
Komerční úprava		81,1	17,1	1,5	0,3
TVS – 100 nm		53,6	31,8	11,6	2,9
TVS – 500 nm		55,6	31,5	11,5	1,3
TVS – 1000 nm		68,0	21,9	9,4	0,6

Díky tomu, že lze pomocí efektivního výkonu kontrolovat výsledné prvkové složení a chemickou strukturu, můžeme na základě depozičních podmínek připravit velmi specifické tenké vrstvy. Elementární chemické složení vrstev deponovaných při zvyšujícím se výkonu společně s určením koncentrace vodíku bylo stanoveno pomocí RBS a ERDA. Na základě analýzy byla určena atomová koncentrace křemíku (9 – 5 %), uhlíku (36 – 42 %) a vodíku (55– 53 %). Z naměřených dat byly určeny poměry C/Si určující organicko/anorganický charakter plazmových polymerů který vzrůstá od cca 4 (0,1 W) do 8 (10 W), viz. Obr. 4.7.

Typická infračervená spektra pp-TVS vrstev deponovaných při různém výkonu jsou znázorněna na Obr. 4.8. Plazmový polymer je tvořen zejména uhlíkovou sítí s přítomností vazeb Si–C a vinylových skupin. Absorpční pásy korespondující s vinylovými vibracemi jsou znázorněny šipkami: 3048 cm<sup>-1</sup> (CH stretching), 1589 cm<sup>-1</sup> (C=C stretching), 1404 cm<sup>-1</sup> (CH<sub>2</sub> deformation), 1010 cm<sup>-1</sup> (CH wagging) a 950 cm<sup>-1</sup> (CH<sub>2</sub> wagging). Koncentrace vinylových skupin klesá s rostoucím výkonem, což je nejlépe patrné z absorpčního pásu s vlnočtem 1404 cm<sup>-1</sup>. Tento poznatek je důležitý zejména z pohledu efektivy vazby k polymerní pryskyřici, kdy přítomnost většího množství vinylových skupin umožňuje lepší kovalentní provázání s matricí. Nižší koncentrace vinylových skupin je způsobena rozsáhlejší fragmentací monomeru s rostoucím výkonem [101].



**Obr. 4.7:** RBS – poměr C/Si pp-TVS vrstev deponovaných při různých efektivních výkonech [101].



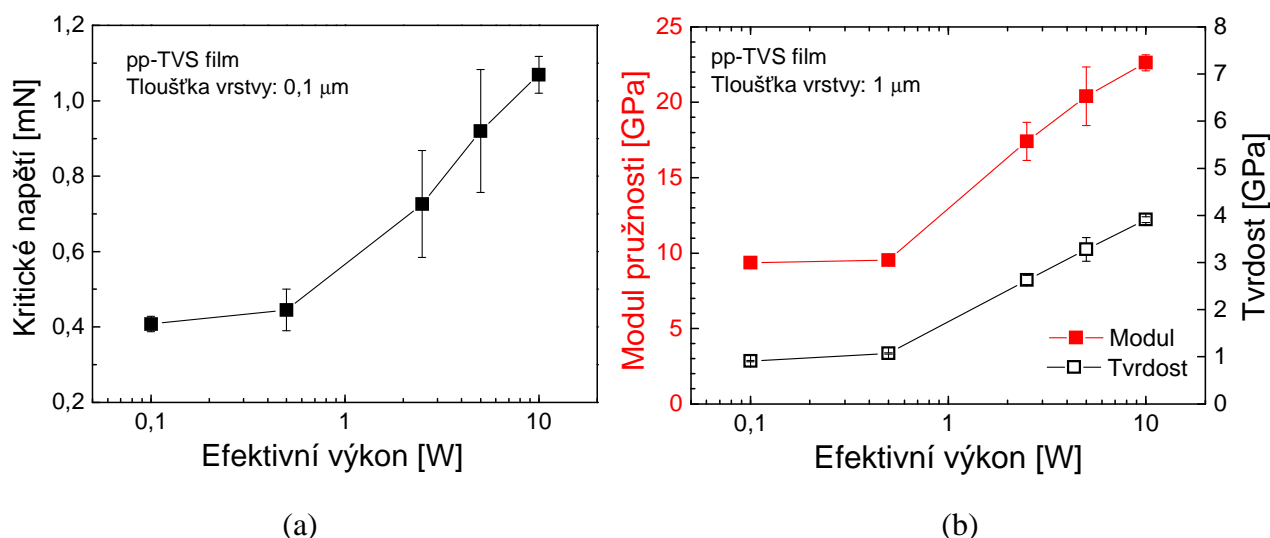
**Obr. 4.8:** FTIR – chemické vlastnosti pp-TVS vrstev deponovaných při různém efektivním výkonu. Šipky znázorňují absorpční pásy korespondující s vinylovými vibracemi [101].

#### 4.3.2.2. Fyzikální vlastnosti

Pro vyhodnocení adheze byla připravena série vzorků pp-TVS vrstev o tloušťce 0,1  $\mu\text{m}$  deponovaných na skleněné substráty. Test byl prováděn nanoindentací pomocí s využitím indentoru procházejícího přes povrch vzorku se zvyšující se normálovou silou. Hodnota normálové síly, při které bylo dosaženo selhání adheze a delaminace filmu byla vyhodnocena jako kritická síla. Bod, při kterém došlo k delaminaci, byl prozkoumán pomocí mikroskopie atomárních sil (AFM). Kritická síla, při které došlo k delaminaci, výrazně vzrůstala s rostoucím efektivním výkonem. Vrstvy deponované při 10 W vykazují téměř trojnásobnou

hodnotu kritické síly než vzorky deponované při 0,1 W, viz. Obr. 4.9 (a). Předpokladem nárůstu kritické síly je rostoucí koncentrace vazeb Si–O–C a Si–O–Si zprostředkovávajících kovalentní vazby mezi povrchem substrátu a vrstvou pp-TVS. Tyto vazby vznikají rekombinací volných radikálů se skupinami Si–OH přítomnými na povrchu skleněného substrátu. Zvýšená koncentrace mezifázových vazeb při vyšších efektivních výkonech je zodpovědná nejen za zvyšování adheze, ale také za vynikající stálost a dlouhou životnost vrstev plazmových polymerů ve vodném prostředí. Vzhledem k nízké koncentraci mezifázových vazeb u hydrolyticky nestabilních komerčních úprav je jejich vysoká koncentrace u plazmových polymerů příčinou nízké difúze molekul vody [42, 101].

Nanoindentace byla využita i u měření vybraných mechanických vlastností vrstev s tloušťkou 1  $\mu\text{m}$  deponovaných na křemíkové substráty, viz. Obr. 4.9 (b). Výrazné tloušťky bylo využito z důvodu eliminace vlivu tuhého křemíkového substrátu na stanovení mechanických parametrů. Modul pružnosti při rostoucím výkonu (0,1 – 10 W) vzrůstal z 9,4 GPa až k 23 GPa. Obdobný trend byl pozorován i u hodnot tvrdosti vzrůstajících s efektivním výkonem od 0,9 GPa do 3,9 GPa. Příčinou vzrůstu obou parametrů je vyšší zesíťování plazmového polymeru, kdy při vzrůstajícím výkonu dochází k vyšší fragmentaci monomeru při současném zvýšení koncentrace volných radikálů. Reaktivní částice poté tvoří vysoce zesíťovanou strukturu polymeru. Nízký efektivní výkon byl na základě analýzy použit při přípravě flexibilních vrstev s vyšší elastickou deformací vhodných pro přípravu kompozitních mezivrstev [101].



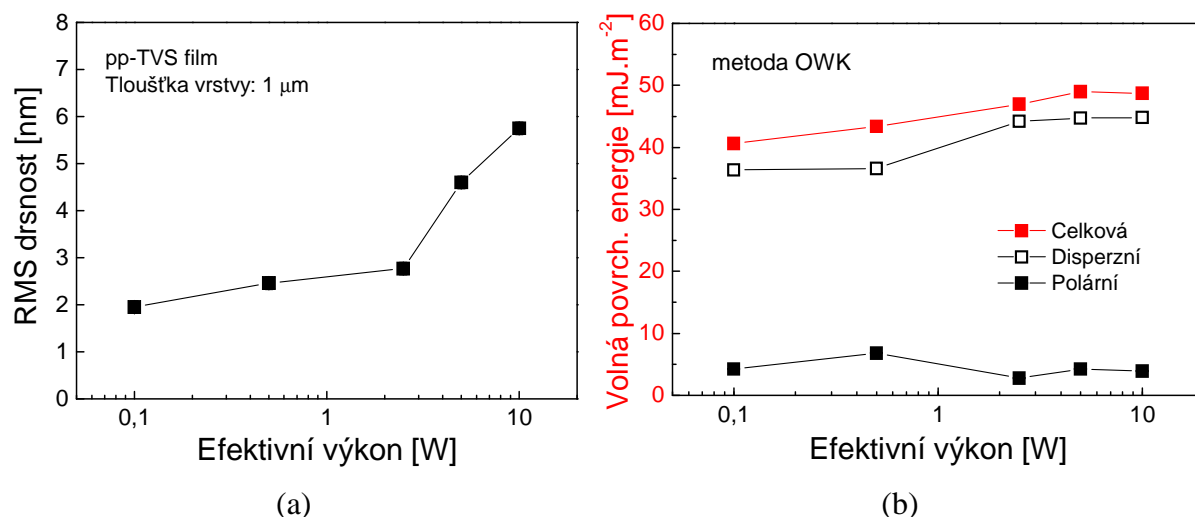
**Obr. 4.9:** Mechanické vlastnosti pp-TVS vrstev kontrované pomocí efektivního výkonu: (a) adheze ke skleněnému substrátu charakterizovaná kritickou silou, (b) Modul pružnosti a tvrdost [101].

#### 4.3.2.3. Povrchové vlastnosti

Povrchová topografie pp-TVS vrstev s tloušťkou 1  $\mu\text{m}$  deponovaných na křemíkových substrátech byla stanovena pomocí AFM. RMS drsnost byla vypočítána z plochy 5 $\times$ 5  $\mu\text{m}$ , přičemž docházelo k jejímu zvyšování od 2,0 nm (0,1 W) do 5,8 nm (10 W), viz. Obr. 4.10 (a). Povrchová drsnost je ovlivněna kinetikou růstu vrstvy při rozdílných efektivních výkonech. Z hlediska adheze v polymerních kompozitech na rozhraní mezivrstva/matrice je výhodné, aby byla drsnost povrchu co nejvyšší a zároveň nedocházelo k situaci, kdy se na povrchu substrátu tvoří izolované ostrůvky s depozitem obklopené povrchem bez nadeponované vrstvy. Zvýšená drsnost povrchu pp-TVS vrstev tím vylepšuje adhezi na základě mechanického spojení (viz. 2.4.1.2.) a zároveň, vzhledem ke kinetice růstu vrstvy, je velmi nepravděpodobná tvorba ostrůvkovitých depozitů. Výsledky měření volné



povrchové energie včetně jejích polárních a disperzních složek vykreslených jako funkce efektivního výkonu dle metody OWK zobrazuje Obr. 4.10 (b). Výsledná celková volná povrchová energie vzrůstá od  $40 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$  do cca  $49 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$  (5 W), kde saturuje, a dále nedochází k výraznějšímu nárůstu. Nárůst hodnoty disperzní složky je způsoben sníženou koncentrací vinylových funkčních skupin při vzrůstajícím efektivním výkonu. Polární složka je na dodávaném výkonu víceméně nezávislá [101].



**Obr. 4.10:** Povrchové vlastnosti pp-TVS vrstev jako funkce efektivního výkonu:

(a) RMS drsnost charakterizující povrchovou topografií,  
(b) volná povrchová energie a její složky dle metody Owens-Wendt-Kaelble [101].

#### 4.3.2.4. IFSS

Tab. 4.2 porovnává IFSS u kompozitních vzorků s tloušťkou mezivrstvy  $1000 \mu\text{m}$  a efektivním výkonem od 0,1 W do 5 W. Tab. 4.3 porovnává IFSS u kompozitních vzorků s tloušťkou mezivrstvy od 50 nm do  $10 \mu\text{m}$ . Efektivita deponovaných vrstev a výsledná adheze prezentovaná pomocí IFSS je srovnávána s IFSS u vzorků s neupravenými a komerčně upravenými vlákny. Pro všechny kompozitní vzorky byla jako matrice využita pultruzní pryskyřice Viapal HP 349 F. Při depozici byla u všech vzorků využita 10 min. předúprava kyslíkovým plazmatem.

**Tab. 4.2:** IFSS – tloušťková série vrstev pp-TVS.

Typ úpravy	Tloušťka [nm]	Předúprava [min]	$P_{ef}$ [W]	IFSS [MPa]	$\sigma$ [MPa]	$\sigma_r$ [%]
Neupravená GF	/	/	/	24	3	11
Komerční GF	/	/	/	103	11	10
GF 44	50	10 O <sub>2</sub>	2,5	58	9	15
GF 45	100	10 O <sub>2</sub>	2,5	102	10	10
GF 46	500	10 O <sub>2</sub>	2,5	108	15	14
GF 47	1000	10 O <sub>2</sub>	2,5	112	12	11
GF 48	5000	10 O <sub>2</sub>	2,5	136	13	9
GF 53	10000	10 O <sub>2</sub>	2,5	125	13	11

**Tab. 4.3:** IFSS – výkonová série vrstev pp-TVS.

Typ úpravy	Předúprava [min]	$P_{ef}$ [W]	$t_{on}:t_{off}$ [ms]:[ms]	IFSS [MPa]	$\sigma$ [MPa]	$\sigma_r$ [%]
Neupravená GF	/	/	/	24	3	11
Komerční GF	/	/	/	103	11	10
GF 49	10 O <sub>2</sub>	0,1	1:499	128	10	8
GF 50	10 O <sub>2</sub>	0,5	1:99	126	11	9
GF 47	10 O <sub>2</sub>	2,5	1:19	112	12	11
GF 51	10 O <sub>2</sub>	5	1:9	130	15	12

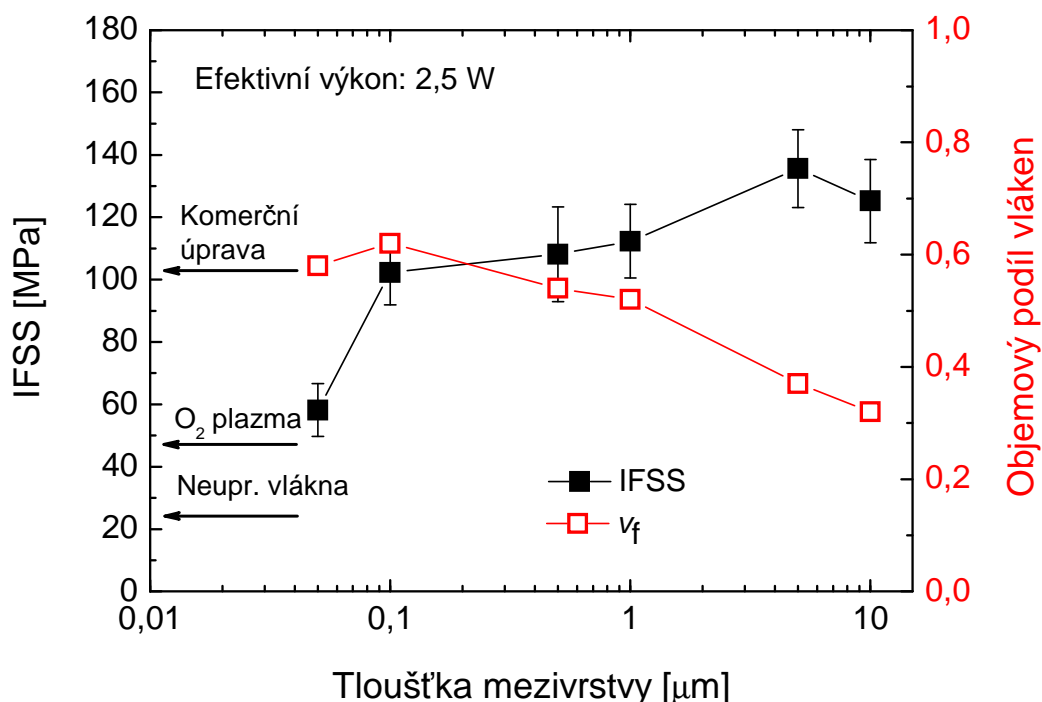
Na základě analýzy konečných prvků pro mikroindentaci dle Ho a Drzala [98] by měla být IFSS téměř nezávislá na tloušťce mezivrstvy, ale současně je ovlivněna objemovým podílem vláken, který se mění od 0,32 do 0,62 (viz. Obr. 4.11). V tomto případě, dle simulací, znatelně vzrůstá maximální smykové napětí na rozhraní se zvyšujícím se objemovým podílem vláken. To znamená, že pokud je hodnota IFSS neměnná pro vlákna v kompozitech s rozdílným objemovým podílem vláken, dochází k selhání kompozitní mezifáze vláken při jejich vyšším objemovém podílu v kompozitu při nižší aplikované zátěži. Z toho vyplývá, že při porovnání pp-TVS vrstvy o tloušťce 100 nm (IFSS = 102 MPa,  $v_f = 0,62$ ) a komerční úpravy (IFSS = 103 MPa,  $v_f = 0,48$ ) bude mezifázová adheze u plazmového polymeru přinejmenším stejně vysoká, ale vzhledem k nižšímu objemovému podílu je spíše podhodnocená.

Mírný pokles IFSS u vzorků s tloušťkou mezivrstvy 10  $\mu\text{m}$  pak může být výsledkem zvýšeného mezifázového smykového napětí, a to díky zvýšenému vlivu objemového podílu mezivrstvy s vyšším modulem pružnosti, která snižuje objemový podíl polymerní matrice s modulem nižším.

U pp-TVS vrstvy o tloušťce 50 nm (IFSS = 58 MPa) je nízká adheze nejpravděpodobněji způsobena nedostatečnou úpravou povrchu vláken plazmovým polymerem, kdy zejména vlákna ve středu svazku nemusí být kontinuálně zadeponována vlivem vzájemného stínění. Z tohoto důvodu se výsledná IFSS příliš neliší od vláken upravených pouze v kyslíkovém plazmatu (IFSS = 47 MPa).

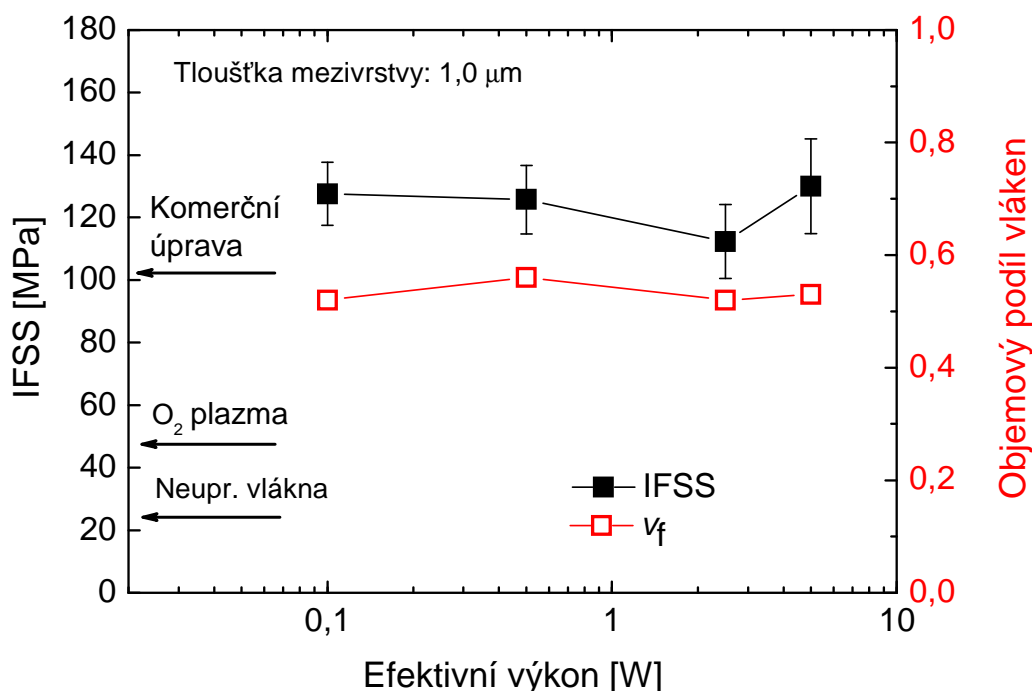
Na základě měření bylo zároveň dokázáno, že v případě mezivrstev s větší tloušťkou dochází k selhání převážně na rozhraní vlákno/mezivrstva, což odpovídá předpokladu, že je selhání u systému GF/polyester způsobeno mezifázovým selháním ve smyku lokalizovaným mezi vlákno a modifikovanou maticí nebo smykovým selháním modifikované matrice samotné, nikoliv však bulku polyesterové matrice [101-104].





**Obr. 4.11:** Smyková pevnost na rozhraní (IFSS) a objemový podíl vláken GF/polyesterových kompozitů s mezivrstvou na bázi pp-TVS – závislost efektivního výkonu při konstantní tloušťce mezivrstvy. Šipky označují IFSS u neupravených, komerčně upravených a kyslíkovým plazmatem upravených vláken [101].

Obr. 4.12 ukazuje smykovou pevnost na rozhraní v závislosti na efektivním výkonu. IFSS se pohybuje v rozmezí od 112 do 130 MPa s obdobným objemovým podílem vláken (0,52 – 0,56) s minimem při efektivním výkonu 2,5 W. Vyšší efektivní výkon koresponduje s vyšším modulem pružnosti mezivrstvy, viz. Obr. 4.9 (a), a vyšší adhezí vrstvy na plošném skleněném substrátu (viz. Obr. 4.9 (b)). Současně odpovídá zvýšené RMS drsnosti, viz. Obr. 4.10 (a), zvýšené smáčivosti, viz. Obr. 4.10 (b), a snížené koncentraci vinylových skupin na rozhraní mezivrstva/matrice (viz. Obr. 4.8).



**Obr. 4.12:** Smyková pevnost na rozhraní (IFSS) a objemový podíl vláken GF/polyesterových kompozitů s mezivrstvou na bázi pp-TVS/ $O_2$  – závislost tloušťky mezivrstvy při konstantních depozičních podmínkách. Šipky označují IFSS u neupravených, komerčně upravených a kyslíkovým plazmatem upravených vláken [101].

Mírné zvýšení IFSS při výkonu 0,1 W může být způsobeno zvýšenou adhezí mezi matricí a mezivrstvou zapříčiněnou zvýšenou koncentrací vinylových skupin, které jsou odpovědné za vznik chemických vazeb s polyesterovou matricí. Na druhou stranu, zvýšení IFSS u efektivního výkonu 5 W lze vysvětlit zvýšenou adhezí mezi skleněným vláknem a mezivrstvou.

Smyková pevnost na rozhraní korespondující s efektivním výkonem 5 W vykazuje nárůst oproti komerční úpravě o 26 % [101]. Empirická rovnice (viz. 3.4.2.1.), podle nelineární metody analýzy konečných prvků vykazuje nejvyšší přesnost vyhodnocení u kompozitů s objemovým podílem vláken 0,36. Výsledky IFSS u vzorků s objemovým podílem 0,6 a vyšším jsou na základě analýzy působení smykového napětí podhodnoceny o cca 20 % [98].

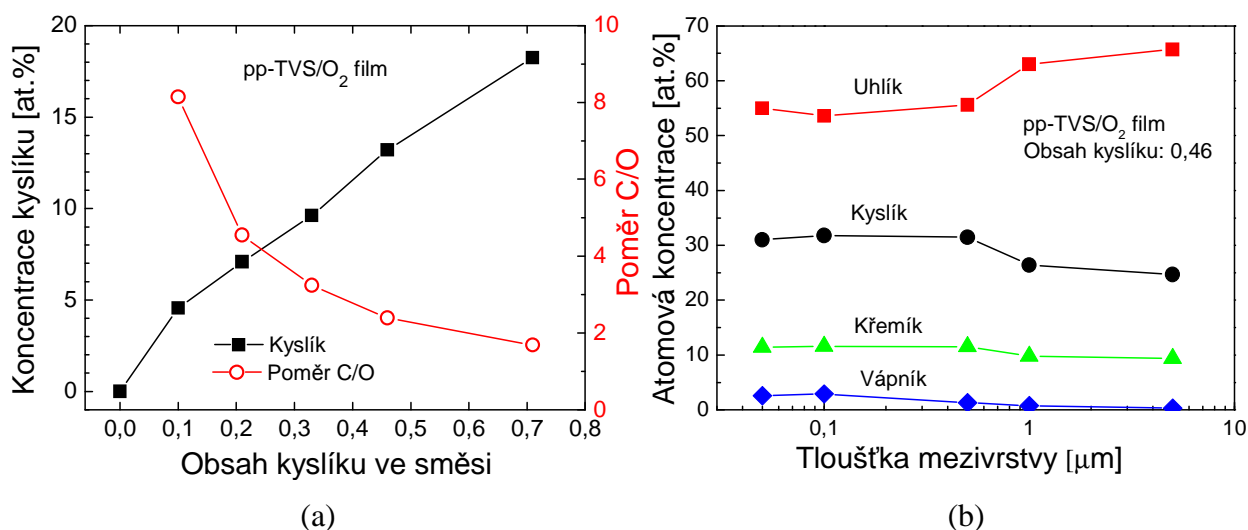
#### 4.3.3. Výsledky TVS/ $O_2$

V rámci přípravy tenkých vrstev na bázi pp-TVS/ $O_2$  byly připraveny dvě série s různým efektivním výkonem a pulzním poměrem. V prvním případě byl plazmový polymer deponován při výkonu 2,5 W a pulzním poměru 1:19, druhá série byla připravena při efektivním výkonu 5 W s pulzním poměrem 1:9. Na testovaných vzorcích byl zkoumán vliv efektivního výkonu, obsahu kyslíku ve směsi, vliv předúpravy a vliv atmosféry využívané při vyhasínání radikálů po ukončení depozice. Na základě charakterizace fragmentů při depozici bylo pomocí hmotnostního spektrometru potvrzeno, že při depozici nedochází k oxidaci v plazmatickém stavu, kyslík přítomný při plazmové polymeraci je tedy zabudováván do plazmového polymeru pomocí povrchové oxidace při růstu vrstvy.

#### 4.3.3.1. Chemické vlastnosti

Prvkové složení vrstev bylo vyhodnoceno pomocí analýzy RBS/ERDA, přičemž koncentrace křemíku (6 at.%) a uhlíku (32 at.%) byla nezávislá na velikosti frakce kyslíku přítomného ve směsi TVS/O<sub>2</sub>. V závislosti na obsahu kyslíku ve směsi vzrůstá koncentrace kyslíku k 18 at.%, viz. Obr. 4.13 (a), a současně klesá koncentrace vodíku z 60 % na 42 at.%. Poměr C/O se stoupajícím obsahem kyslíku ve směsi klesá od 8,1 k 1,7 (viz. Obr. 4.13 (a)). Poměr C/O může být současně využit pro predikci trendu zesíťování plazmového polymeru, který poukazuje na snižování zesíťování u oxidovaných tenkých vrstev [105].

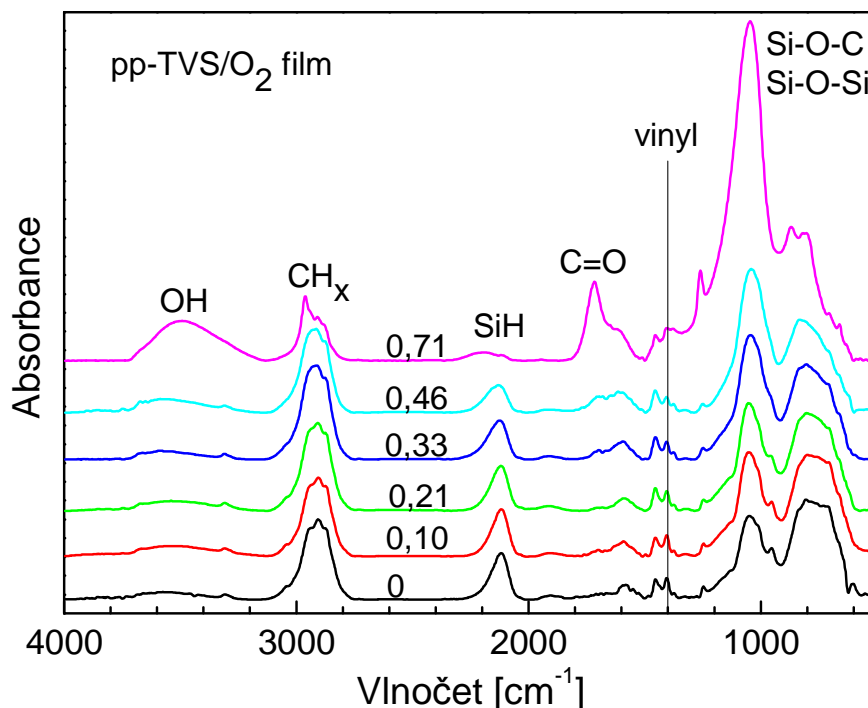
Atomová koncentrace vybraných prvků na povrchu vláken při efektivním výkonu 2,5 W a podílu kyslíku 0,46 získaná XPS analýzou na ploše vzorku o rozměrech 10×10 mm je uvedena na Obr. 2.13 (b). Získaná data reflektují koncentraci prvků v tenké asi 4 nm povrchové vrstvě a srovnávají koncentrace u vzorků s různou tloušťkou deponovaného plazmového polymeru. Přítomnost vápníku, který je ve struktuře skleněných vláken prezentován oxidem vápenatým (CaO), indikuje, že některá vlákna nejsou zadeponována plazmovým polymerem TVS/O<sub>2</sub> po celém svém povrchu nebo je povrchová vrstva příliš tenká (<4 nm). Vlákna s nedostatečnou úpravou (50 – 500 nm) také přispívají ke zvýšené koncentraci křemíku a snížené koncentraci uhlíku. Nedostatečná úprava se však neprojevuje v trendu mechanických vlastností měřených pomocí ITS.



**Obr. 4.13:** Chemické vlastnosti pp-TVS/O<sub>2</sub> vrstev:

- (a) koncentrace kyslíku a poměr C/O,  
(b) prvkové složení povrchu povlakovaných vláken stanovené pomocí XPS spekter.

Infračervená spektra TVS/O<sub>2</sub> vrstev korespondující s rozdílným obsahem kyslíku jsou uvedena v Obr. 4.14. Oproti vrstvě z čistého TVS, byla při měření vrstev TVS/O<sub>2</sub> zjištěna přítomnost kyslíkových atomů zabudovaných do struktury polymerní sítě. Na základě analýzy FTIR spekter byly identifikovány skupiny Si–O–C a Si–O–Si. Doplnkově byla pomocí XPS spektra zjištěna i skupina C–O–C. Současně byla prokázána přítomnost hydroxylových a karbonylových skupin, a to zejména u směsí s vysokým obsahem kyslíku, což se projevuje i snížením koncentrace skupin CH<sub>x</sub> a SiH v důsledku eliminace vodíku (viz. Obr. 4.14). Dle očekávání poklesla koncentrace vinylových skupin se zvyšujícím se obsahem kyslíku jen mírně.

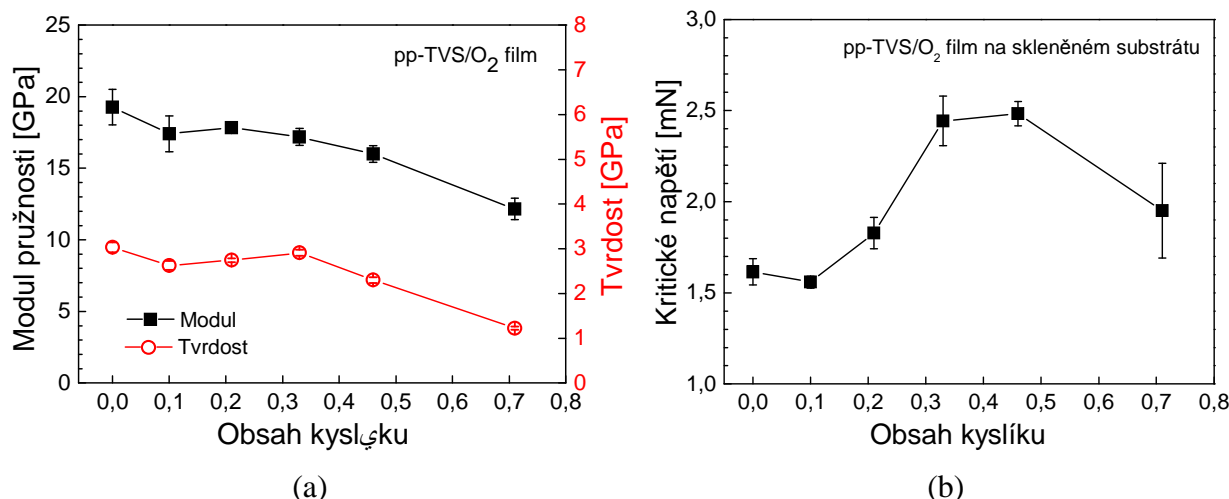


**Obr. 4.14:** FTIR – spektra pp-TVS/O<sub>2</sub> vrstev.

#### 4.3.3.2. Fyzikální vlastnosti

Pomocí mikroindentace byl stanoven modul pružnosti a tvrdost deponovaných pp-TVS/O<sub>2</sub> vrstev v závislosti na obsahu kyslíku ve směsi, viz. Obr. 4.15 (a). Sledované mechanické vlastnosti s rostoucím obsahem kyslíku mírně klesají, což je výsledkem snižujícího se zesíťování polymeru, které bylo predikováno pomocí RBS/ERDA spekter charakterizujících poměr C/O, viz. Obr. 4.13 (a). Modul pružnosti klesá z 19 na 12 GPa, tvrdost klesá ze 3,0 na 1,2 GPa.

Pro charakterizaci adheze pomocí scratch testu, viz. Obr. 4.15 (b), byly využity 0,1  $\mu\text{m}$  vrstvy pp-TVS/O<sub>2</sub> deponované na ploché skleněné substráty. Výsledky jsou vyjádřeny v závislosti na zvyšujícím se obsahu kyslíku. Adheze vykazuje výrazný nárůst u vrstev s obsahem kyslíku ve směsi 0,33 a 0,46 s následným poklesem u obsahu kyslíku 0,71. Lze předpokládat, že zvýšení adheze ke svému maximu je způsobeno zvýšením koncentrace Si–O–Si a Si–O–C vazeb na rozhraní skleněného substrátu a deponované vrstvy, což reflektuje chemické reakce plazmatem aktivovaných částic s hydroxylovými skupinami na povrchu skla. Významný pokles u obsahu kyslíku 0,71 lze vysvětlit tvorbou bočních hydroxylových a karbonylových skupin ve struktuře plazmového polymeru. Nedochozí tedy přednostně k tvorbě kovalentních vazeb s povrchem substrátu skrze kyslíkové můstky. Přítomnost hydroxylových a karbonylových skupin dokazují FTIR spektra (viz. Obr. 4.14).

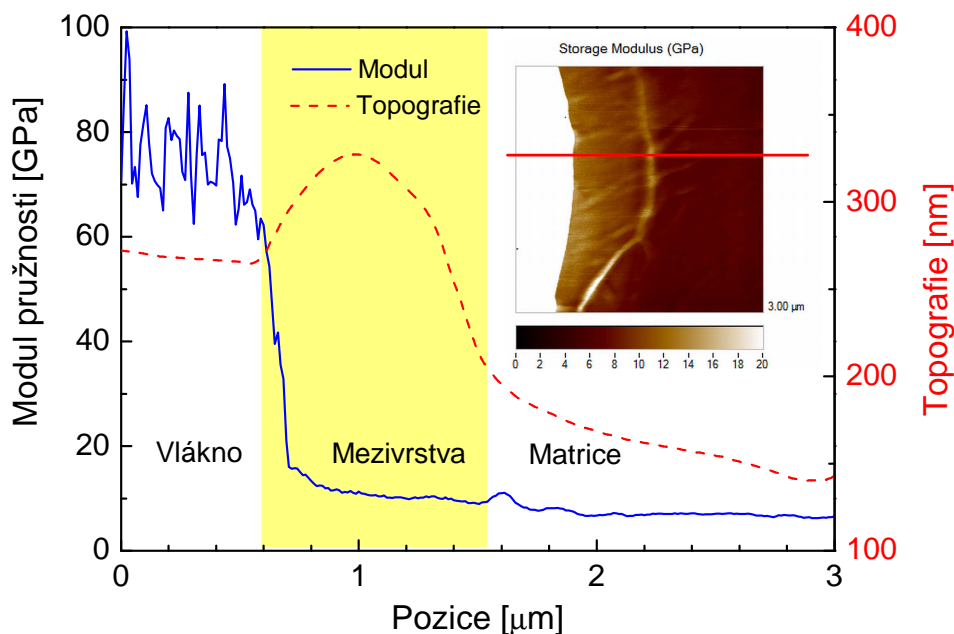


**Obr. 4.15:** Mechanické vlastnosti pp-TVS/O<sub>2</sub> vrstev v závislosti na obsahu kyslíku:  
(a) Modul pružnosti a tvrdost, (b) adheze stanovená scratch testem

### Mapování storage modulu a povrchové topografie kompozitní mezifáze

Mapování storage modulu (reálné složky komplexního modulu) je velmi užitečná metoda rozlišující jednotlivé oblasti kompozitní mezifáze na základě jejich viskoelastické anizotropie. Metoda je vhodná zejména pro mezivrstvy s vysokou tloušťkou (zde 5  $\mu\text{m}$ ), kde lze efektivně rozlišit jednotlivé oblasti. Mapování modulu bylo provedeno na vybrané oblasti kompozitní mezifáze na vyleštěném povrchu kompozitního vzorku určeného pro měření IFSS. Mapa storage modulu měřená na ploše  $3 \times 3 \mu\text{m}$  je znázorněna na Obr. 4.16.

Na Obr. 4.16 lze na levé straně snímku jednoduše identifikovat vlákno umístěné v bílé oblasti, které je následované světlou oblastí odpovídající mezivrstvě (plazmovému polymeru). Tmavá oblast znázorňuje oblast polymerní matrice. Na snímku jsou pozorovatelné také artefakty, jejichž přítomnost je způsobena povrchovou topografií. Jsou umístěny zejména v oblasti mezivrstvy ve formě světlejších skvrn. S největší pravděpodobností korespondují s dráhami leštících částic aluminy (50 nm) využitých při manuálním leštění povrchu vzorku. Profil storage modulu a povrchová topografie jsou sledovány podél červené linie. Modul skleněného vlákna, vzhledem k jeho výrazně odlišné hodnotě, lze snadno rozlišit od oblasti mezivrstvy. Mezivrstva je vymezena topografickým profilem. Mírné zvýšení hodnoty modulu na rozhraní mezivrstva/matrice umožňuje rozlišení těchto oblastí. Obdobně je díky povrchové topografii a mírnému nárůstu modulu rozlišitelná i oblast rozhraní mezivrstva/vlákno.



**Obr. 4.16:** Oblast mezifáze GF/polyesterového kompozitu – mapování storage modulu a povrchové topografie.

#### 4.3.3.3. Povrchové vlastnosti

Z povrchových vlastností byla ověřována volná povrchová energie stanovovaná pomocí kontaktního úhlu na základě acido-bazické metody. Ve srovnání s čistým TVS, viz. Obr. 4.10 (b), volná povrchová energie mírně vzrůstá k  $47 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$  pro obsah kyslíku 0,46 a  $57 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$  pro obsah kyslíku 0,71. Nárůst může být způsoben vzrůstem elektron-donorového parametru, a to díky nárůstu koncentrace polárních hydroxylových a karbonylových skupin [106]. Vzhledem k použití pp-TVS/ $\text{O}_2$  plazmových polymerů jako mezivrstvy v GF/polyesterových kompozitech je potřebné, aby byla hodnota volné povrchové energie vyšší než hodnota volné povrchové energie polyesterové pryskyřice ( $34 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$ ), což je dostatečně splněno a můžeme tedy předpokládat, že bude povrch plazmového polymeru dostatečně smáčen.

RMS drsnost povrchu  $1 \mu\text{m}$  vrstev, měřená na ploše  $5 \times 5 \mu\text{m}$ , je vzhledem ke stejnému efektivnímu výkonu obdobná u všech testovaných vrstev. Pohybuje se kolem  $5 \text{ nm}$ .

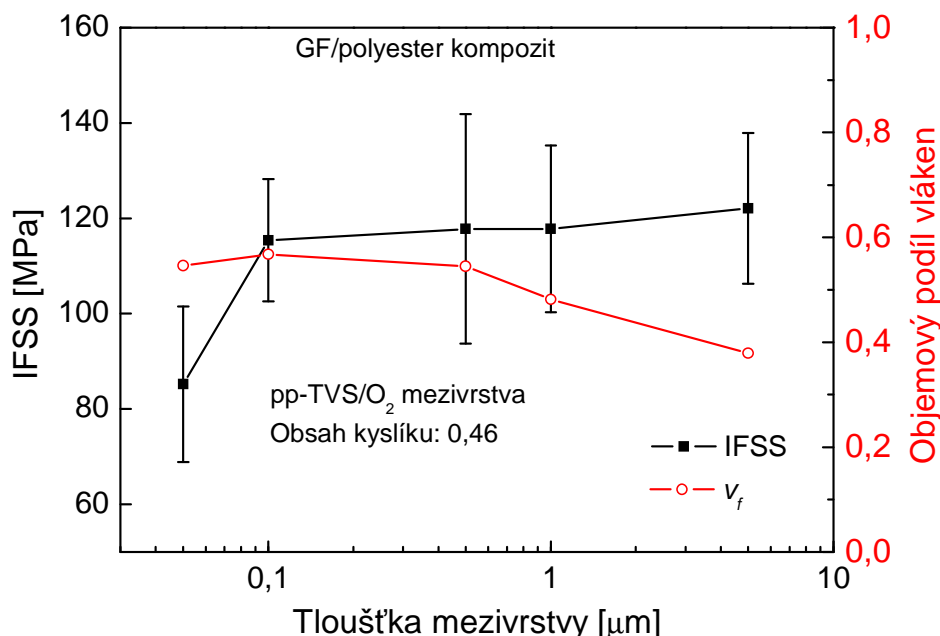
#### 4.3.3.4. IFSS – série s $P_{ef} = 2,5 \text{ W}$

Tab. 4.4 porovnává IFSS u kompozitních vzorků s vlákny ošetřenými vrstvou pp-TVS/ $\text{O}_2$  nadeponovanou při konstantním výkonu  $2,5 \text{ W}$  a pulzním poměrem 1:19. V rámci série byla použita vlákna s plazmovým polymerem o rozdílné tloušťce a vlákna s depozitem připravovaným při různém poměru TVS s kyslíkem. Efektivita deponovaných vrstev a výsledná adheze prezentovaná pomocí IFSS je srovnávána s IFSS u vzorků s neupravenými a komerčně upravenými vlákny. Pro všechny kompozitní vzorky byla jako matrice využita pultruzní pryskyřice Viapal HP 349 F. Při depozici byla u všech vzorků využita  $60 \text{ min}$ . předúprava kyslíkovým plazmatem.

**Tab. 4.4:** IFSS – série vrstev pp-TVS/O<sub>2</sub> (2,5 W).

Typ úpravy	Tloušťka [nm]	Předúprava [min]	w O <sub>2</sub>	IFSS [MPa]	$\sigma$ [MPa]	$\sigma_r$ [%]
Neupravená GF	/	/	/	24	3	11
Komerční GF	/	/	/	103	11	10
GF 54	1000	60 O <sub>2</sub>	0	112	12	11
GF 55	1000	60 O <sub>2</sub>	0,1	119	13	11
GF 57	1000	60 O <sub>2</sub>	0,21	12	15	12
GF 58	1000	60 O <sub>2</sub>	0,33	136	14	10
GF 59	1000	60 O <sub>2</sub>	0,46	118	18	15
GF 60	1000	60 O <sub>2</sub>	0,71	102	13	13
GF 62	50	60 O <sub>2</sub>	0,46	85	16	19
GF 63	100	60 O <sub>2</sub>	0,46	115	13	11
GF 64	500	60 O <sub>2</sub>	0,46	118	24	20
GF 65	5000	60 O <sub>2</sub>	0,46	122	16	13

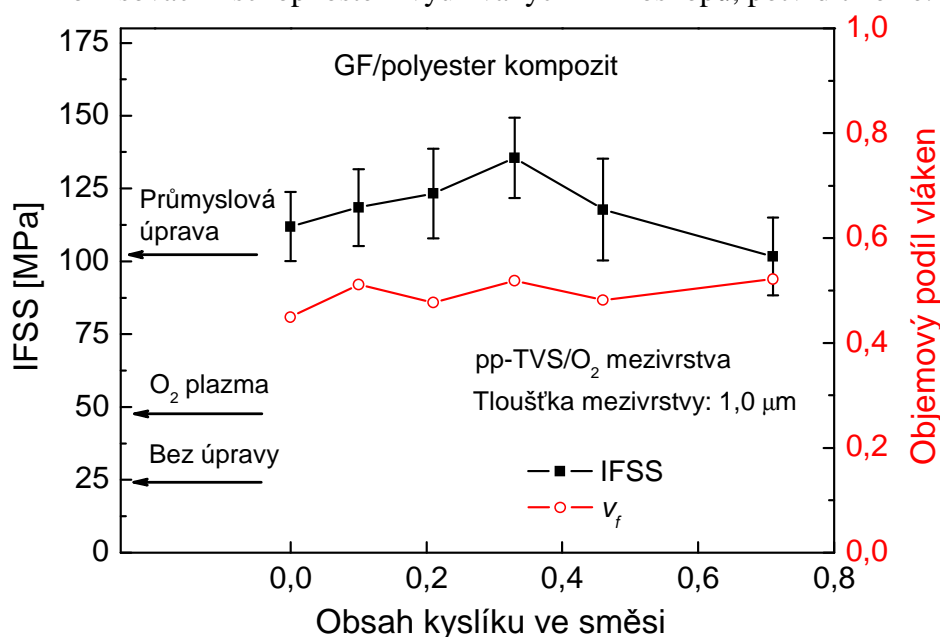
Obr. 4.17 znázorňuje smykovou pevnost na rozhraní jako funkci tloušťky mezivrstvy deponované na skleněná vlákna. IFSS je u vzorku s vrstvou o tloušťce 50 nm výrazně nižší než u ostatních případů, a to z důvodu nedostatečného zadeponování povrchu vláken plazmovým polymerem pp-TVS/O<sub>2</sub>. U 100 nm vrstvy IFSS ostře roste k hodnotě 115 MPa a následně dochází k mírnému nárůstu až na hodnotu 122 MPa u 5,0  $\mu$ m vrstvy, přičemž se současně snižuje objemový podíl vláken z hodnoty 0,57 až na 0,38. Dle Ho a Drzala [99] lze předpokládat, že u vrstev s vyšší tloušťkou než 100 nm je nárůst IFSS je způsoben poklesem objemového podílu vláken. V rámci chyb stanovení však tuto skutečnost nelze přesvědčivě dokázat. Obdobné chování je patrné i u neoxidovaných plazmatických vrstev (viz. Obr. 4.11).

**Obr. 4.17:** GF/polyesterový kompozit s mezivrstvou na bázi pp-TVS/O<sub>2</sub> – vliv tloušťky mezivrstvy na IFSS a objemový podíl vláken.

Obr. 4.18 znázorňuje smykovou pevnost na rozhraní jako funkci obsahu kyslíku v depoziční směsi pro přípravu plazmově upravených vláken s konstantní tloušťkou vrstev



1,0  $\mu\text{m}$  deponovaných při konstantním výkonu 2,5 W. Hodnota IFSS se pohybuje v rozmezí od 102 MPa do 136 MPa, a to při obdobných objemových podílech vláken pohybujících se kolem hodnoty 0,5. Maximum hodnoty IFSS bylo detekováno u obsahu kyslíku 0,33. I když byla u obsahu kyslíku 0,71 detekována nejvyšší hodnota volné povrchové energie ( $57 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ ) reflektující dobrou smáčivost plazmového polymeru polyesterovou pryskyřicí, nebyl v případě IFSS potvrzen nárůst adheze, ale naopak její snížení. Tato skutečnost indikuje, že IFSS na rozhraní mezivrstvy/matrice není zodpovědná za selhání mezifáze. Vzhledem k tomu, že IFSS poměrně dobře koresponduje s adhezí naměřenou pomocí scratch testu, viz. Obr. 4.15 (b), můžeme předpokládat, že je IFSS u GF/polyesterového kompozitu určena selháním mezifáze na rozhraní vlákno/mezivrstvy. Tato skutečnost byla u viditelných mezivrstev potvrzena pomocí optické mikroskopie, avšak u vrstev s tloušťkou 500 nm a nižší ji, vzhledem k rozlišovacím schopnostem využívaných mikroskopů, potvrdit nelze.



**Obr. 4.18:** GF/polyesterový kompozit s mezivrstvou na bázi pp-TVS/ $\text{O}_2$  – závislost IFSS a objemového podílu vláken na obsahu kyslíku.

#### 4.3.3.5. IFSS – série s $P_{ef} = 5 \text{ W}$

U série vláken s plazmovým polymerem deponovaným při efektivním výkonu 5 W a pulzním poměru 1:9 byla, vzhledem k odlišnému efektivnímu výkonu, připravena série s rozdílným obsahem kyslíku (0,1; 0,21; 0,33 a 0,46) srovnávaná s kompozity s vlákny s vrstvou na bázi čistého pp-TVS a s vlákny neupravenými a upravenými komerčně. Všechny pp-TVS/ $\text{O}_2$  vrstvy byly deponovány s tloušťkou 1,0  $\mu\text{m}$ . Dále byla připravena experimentální série s konstantním obsahem kyslíku v depoziční směsi 0,33 s rozdílnými předúpravami a rozdílnými atmosférami využívanými pro vyhasínání radikálů po procesu depozice. Jako matrice byla využita pryskyřice Poly DS 183 B1, což se projevilo na absolutních hodnotách IFSS zvýšením o cca 20 %. Z tohoto důvodu byly, kvůli objektivitě a správnosti měření, připraveny i nové vzorky s komerčně upravenými a neupravenými vlákny. Příprava kompozitních vzorků probíhala standardním způsobem.

V rámci mikroindentačního měření byl charakterizován i vliv předúpravy na IFSS měřené v kompozitních systémech s vlákny bez vrstvy plazmového polymeru.



### IFSS – vliv předúpravy u vláken bez mezivrstvy

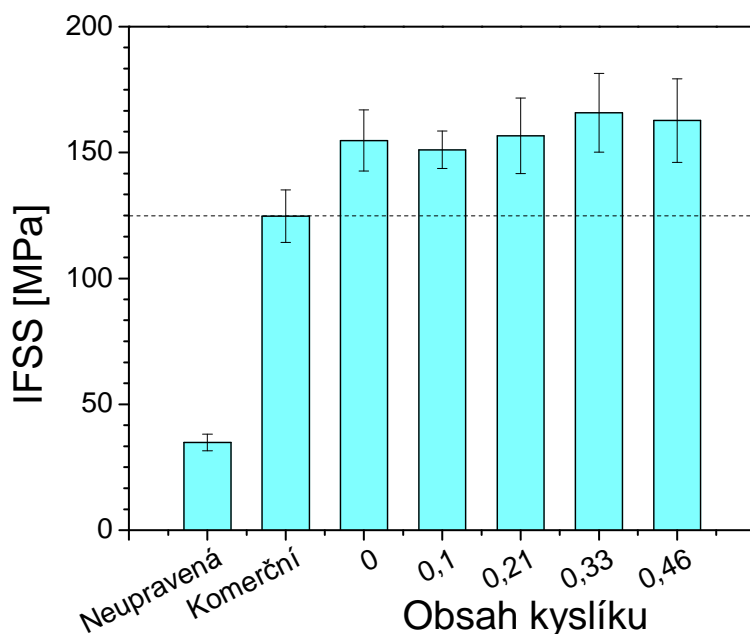
Samotná neupravená vlákna podrobená mikroindentaci vykazují IFSS o hodnotě 35 MPa. Experimentální předúpravou vláken v Ar/O<sub>2</sub> plazmatu po dobu 60 minut bylo dosaženo zvýšení IFSS na 60 MPa. Z porovnání je patrné, že i samotná předúprava vylepšuje IFSS o více než 70 %, a to díky aktivaci povrchu kyslíkem a zvýšenou koncentrací kovalentních vazeb na rozhraní vlákno/matrice. Současně dochází i k očištění vláken od zbytkových komerčních aditiv, která znehodnocují IFSS u kompozitů s mezivrstvou tvořenou plazmovým polymerem tím, že brání vzniku kovalentních vazeb mezi vláknem a mezivrstvou.

### IFSS – vliv poměru TVS/O<sub>2</sub>

Tab. 4.5 a Obr. 4.19 zobrazují vliv obsahu kyslíku v depoziční směsi na IFSS. Na základě předchozích analýz (viz. 4.3.3.2 a 4.3.3.4.) bylo potvrzeno, že nejvyšší adhezi vykazují vzorky s obsahem kyslíku 0,33 a 0,46 (166 MPa resp. 163 MPa).

**Tab. 4.5:** Vliv obsahu kyslíku při depozici pp-TVS/O<sub>2</sub> (5 W) na IFSS.

Typ úpravy	Předúprava [min]	Vyhasínání [min]	w O <sub>2</sub>	IFSS [MPa]	$\sigma$ [MPa]	$\sigma_r$ [%]
Neupravená GF	/	/	/	35	3	10
Komerční GF	/	/	/	125	11	8
GF 66	60 O <sub>2</sub>	60 Ar	0	155	12	8
GF 67	60 O <sub>2</sub>	60 Ar	0,1	151	7	5
GF 68	60 O <sub>2</sub>	60 Ar	0,21	157	15	10
GF 69	60 O <sub>2</sub>	60 Ar	0,33	166	16	10
GF 70	60 O <sub>2</sub>	60 Ar	0,46	163	17	10



**Obr. 4.19:** Vliv obsahu kyslíku při depozici pp-TVS/O<sub>2</sub> (5 W) na IFSS.

## IFSS – experimentální série TVS/O<sub>2</sub>, duální vrstvy

Tab. 4.6 a Obr. 4.20 zobrazují vliv typu předúpravy a atmosféry při vyhasínání radikálů po ukončení depozice na IFSS (přesnější depoziční podmínky viz. Příloha č. 1).

Předpokladem pro přidání 1 sccm argonu do směsi s kyslíkem byla vyšší schopnost odstranění zbytků komerčních aditiv přítomných na povrchu neupravených vláken (viz. 4.1.). Vzhledem k nereaktivnosti argonu by tím zároveň nebyla ovlivněna aktivace povrchu skleněných vláken kyslíkem. Protože však byla předúprava prováděna při relativně nízkém efektivním výkonu (25 W), byl na konec předúpravy zařazen 15 min. krok s aktivací za přítomnosti čistého kyslíku, tak aby byla aktivace podpořena nejvyšším možným dodaným výkonem (při pulzním poměru 1:1). Významný rozdíl však nebyl prokázán, naopak došlo k mírnému poklesu výsledné IFSS ze 166 MPa (GF 69, viz. Tab. 4.5) při 60 min. předúpravě čistým kyslíkem na 147 MPa (GF 73) při předúpravě s 45 min. Ar/O<sub>2</sub> + 15 min. O<sub>2</sub>. Vzhledem k chybě měření tedy nelze s jistotou tvrdit, že zahrnutí argonu aktivaci zhoršilo. Opačným případem je využití par TVS při vyhasínání radikálů po depozici. Zde bylo jednoznačně prokázáno, že páry TVS znatelně vylepšují výslednou IFSS. Důvodem je s největší pravděpodobností částečné radikálové zabudování molekul TVS do povrchové struktury plazmového polymeru, což ve výsledku vede k lepší adhezi na rozhraní mezivrstva/matrice přispívající k vylepšení IFSS. Tento jev byl pozorován u experimentální depozice s hodinovým zaváděním par TVS (GF 75, 170 MPa). U zavádění po krátkou dobu (5 s), i vzhledem k poměrně vysoké chybě měření, není vliv natolik průkazný (GF 74).

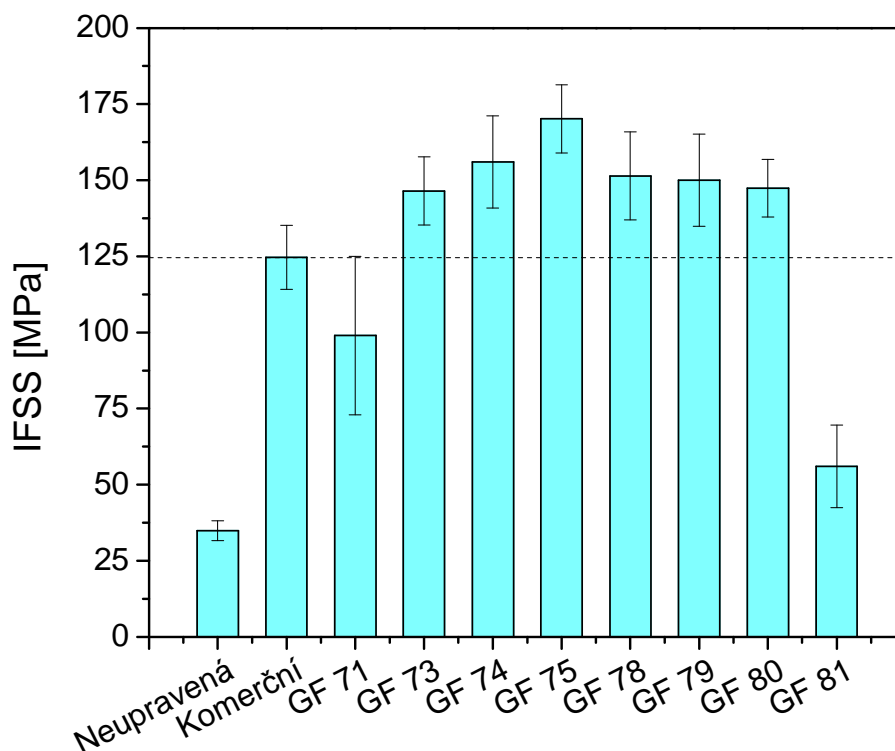
U duálních vrstev (GF 78 – GF 80, přesnější depoziční podmínky viz. Příloha č. 1) byla testována kombinace vyšší adheze na rozhraní vlákno/mezivrstva při vyšším efektivním výkonu (5 W, 1:9) a současně vyšší adheze na rozhraní mezivrstva/matrice zprostředkovaná vyšší koncentrací vinylových skupin získané při nízkých efektivních výkonech (0,1 W, 1:499). Z pohledu IFSS je zajímavá depozice GF 80, kdy i velmi malá dvojvrstva plazmového polymeru (50/50 nm) dokazuje relativně vysokou adhezi (147 MPa) srovnatelnou s IFSS vzorku s desetinásobnou tloušťkou depozitu (GF 73, 147 MPa). Tento fakt minimálně dokazuje, že pokud je vlákno upraveno kontinuálně, stačí i velmi tenká vrstva plazmového polymeru k razantnímu zvýšení adheze na rozhraní vlákno/matrice. Příprava duálních vrstev je však, vzhledem k manuálnímu ovládání aparatury A2, velmi obtížná. Změna depozičních podmínek je podmíněna změnou velkého množství manuálně ovládaných parametrů, což nelze provést bez automatizace reprodukovatelně a přesně. V ideálním případě by měli být depoziční podmínky upravovány pomocí přesně naprogramovaných schémat umožňujících přípravu gradientních vrstev bez rozhraní mezi jednotlivými oblastmi s rozdílnými depozičními podmínkami. Přesné řízení depozičního procesu společně s možností přípravy gradientních vrstev bude umožněno díky automatizaci depozičního procesu u aparatury A4.

U vzorku GF 81 byl při depozici přidán ke směsi TVS/O<sub>2</sub> i argon (poměr plynů [sccm]: TVS - 0,54/O<sub>2</sub> - 0,27/Ar - 1; dep. tlak 3,4 Pa). Výsledná IFSS přibližně odpovídá vláknům bez vrstvy plazmového polymeru aktivovaných v Ar/O<sub>2</sub> (GF 76, 60 MPa). V tomto případě inertní argon pravděpodobně způsobuje zvýšenou ablaci, která převyšuje depozici plazmového polymeru. Špatná adheze a neurčitý charakter mezivrstvy je patrný i z vysoké chyby měření (24 %).

IFSS u vzorku GF 71 (99 MPa) jednoznačně poukazuje na vliv předúpravy na výslednou adhezi skrze zvýšení koncentrace siloxanových vazeb, u kterých kyslík zprostředkovává kovalentní vazby na bázi kyslíkových můstků mezi povrchem vlákna a mezivrstvou tvořenou plazmovým polymerem. Vysoká koncentrace kyslíku na povrchu substrátu ošetřeného v kyslíkovém plazmatu je patrná z XPS analýzy (viz. 4.3.2.1.).

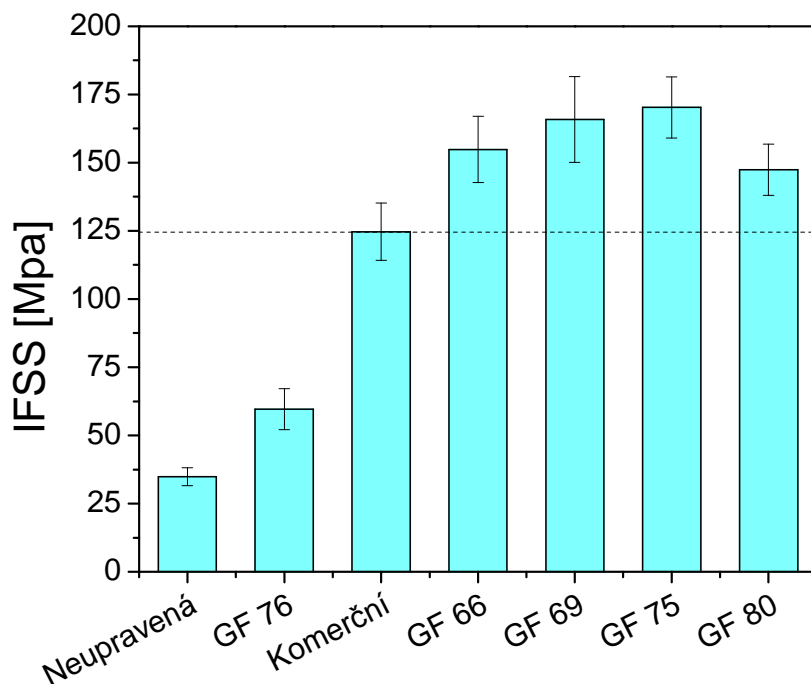
**Tab. 4.6:** Experimentální série a duální vrstvy pp-TVS/O<sub>2</sub> (5 W).

Typ úpravy	Předúprava [min]	Vyhasínání [min]	w O <sub>2</sub>	IFSS [Mpa]	$\sigma$ [Mpa]	$\sigma_r$ [%]
Neupravená GF	/	/	/	35	3	10
Komerční GF	/	/	/	125	11	8
GF 71	/	60 Ar	0,33	99	26	26
GF 73	45Ar/O <sub>2</sub> + 15 O <sub>2</sub>	60 Ar	0,33	147	11	8
GF 74	45Ar/O <sub>2</sub> + 15 O <sub>2</sub>	5 s TVS + 60 Ar	0,33	156	15	10
GF 75	45Ar/O <sub>2</sub> + 15 O <sub>2</sub>	60 TVS	0,33	170	11	7
GF 76	45Ar/O <sub>2</sub> + 15 O <sub>2</sub>	60 Ar	/	60	7	6
GF 78 (dual)	45Ar/O <sub>2</sub> + 15 O <sub>2</sub>	60 Ar	0,33	151	15	10
GF 79 (dual)	45Ar/O <sub>2</sub> + 15 O <sub>2</sub>	60 Ar	0,33	150	15	10
GF 80 (dual)	45Ar/O <sub>2</sub> + 15 O <sub>2</sub>	60 Ar	0,33	147	9	6
GF 81 (dual)	60 Ar/O <sub>2</sub>	60 Ar	0,15	56	14	24

**Obr. 4.20:** IFSS – experimentální série a duální vrstvy pp-TVS/O<sub>2</sub> (5 W).**IFSS - komplexní srovnání ( $P_{ef} = 5$  W)**

V porovnání s neupravenými vlákny vykazuje IFSS nárůst o 340 % (GF 66, čistý TVS) a 375 % (GF 69, TVS/0,33 O<sub>2</sub>), vzhledem ke komerčně upraveným 24 % (GF 66) a 33% (GF 69). Maximální nárůst IFSS byl zjištěn u vzorku GF 75 s vrstvou ošetřenou parami TVS, a to o 36 % ve srovnání s komerční úpravou. U vzorku GF 80 s duální vrstvou o tloušťce pouhých 100 nm byl, oproti komerční úpravě, prokázán nárůst o 18 %. Vliv předúpravy byl jednoznačně prokázán u GF 71, kde, při srovnání s GF 69 s mezivrstvou deponovanou při stejných depozičních podmínkách, došlo ke snížení IFSS o 40 %.

Samotná předúprava bez deponované mezivrstvy (GF 76) vykazuje oproti vláknům neupraveným nárůst IFSS o 40 %. Graficky je komplexní srovnání vyobrazeno na Obr. 4.21.



**Obr. 4.21:** IFSS – komplexní přehled.

#### 4.3.3.6. Srovnání IFSS s testem krátkých trámečků

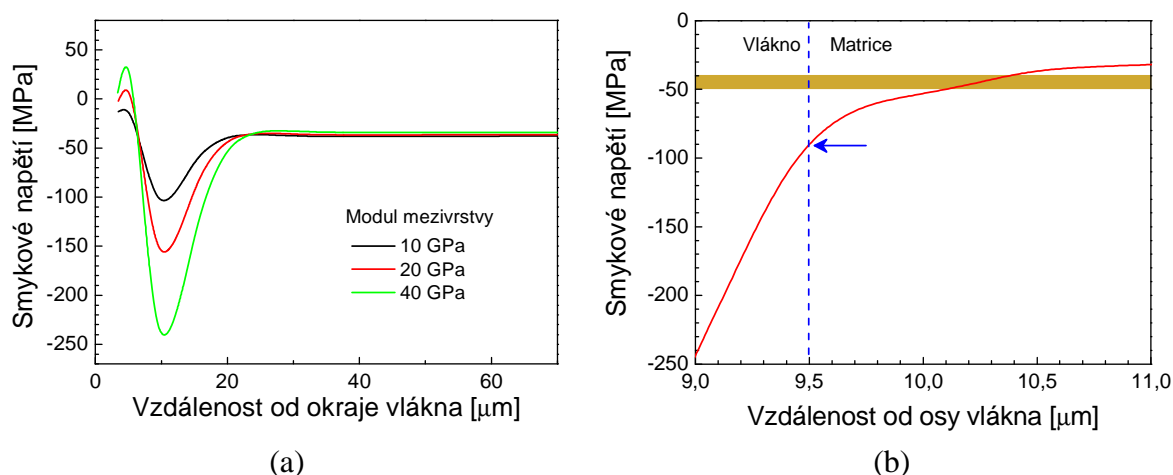
Pro srovnání s IFSS byl proveden i test smykové pevnosti krátkých trámečků (*Short Beam Shear Test*) pro neupravená (20 MPa) a komerčně upravená vlákna (50 MPa). Test krátkých trámečků však využívá makrokompozitních vzorků s velkým objemem vláken a jinou mechanikou selhání kompozitního systému, tudíž ho nelze přímo srovnávat s IFSS testované na vláknech jednotlivých (35 MPa pro neupravená a 125 MPa pro komerčně upravená). Z tohoto pohledu je zřejmé, že je konkrétní hodnota IFSS oproti testu krátkých trámečků nadhodnocená, ale současně, bez ohledu na ostatní metody, poskytuje cenné výsledky vlivu povrchových úprav vláken na výslednou adhezi zjišťovaného pomocí srovnání mikroindentačních měření. Pokud není obměněn konkrétní systém vlákno/matrice, lze relativně neomezeně srovnávat modifikace povrchových úprav mezi sebou.

#### 4.3.3.7. Model smykového napětí pro mikroindentační měření

Na Obr. 4.22 (a) je znázorněno smykové napětí na rozhraní podél vlákna pro rozdílné moduly mezivrstvy modelované pro mikroindentaci pomocí nelineární metody konečných prvků (NLFEM) s posunem indentoru o 5,2  $\mu\text{m}$ . Maximální smykové napětí na rozhraní vlákno/mezivrstva je umístěno přibližně 7,5  $\mu\text{m}$  pod okrajem vlákna. V této pozici je napětí ovlivněno modulem mezivrstvy a posunem indentoru pouze mírně. Při mikroindentačním testu je testované vlákno indentováno hrotem, na který působí zvyšující se normálová síla, dokud nedojde k selhání mezifáze viditelnému v optickém mikroskopu jako typický stín (viz. 3.4.1.4.). Pokud je oblast působení maximálního smykového napětí pod okrajem vzorku, musí být vlákno indentováno znovu pod zvýšenou normálovou silou, dokud nedojde k viditelnému selhání podél okraje vlákna viditelného na povrchu vzorku. Toto dodatečné zvýšení normálové síly může být příčinou nadhodnocení IFSS, jak je zmiňováno v kap. 3.4.1.

Na základě modelu je možné objasnit funkci mezivrstvy v kompozitním systému GF/polyester. Na Obr. 4.22 (b) je znázorněna distribuce smykového napětí napříč rozhraním neupravené vlákno/matrice v místě maximálního mezifázového smykového napětí (při posunu indentoru o 5,2  $\mu\text{m}$ ) a hodnota smykového napětí na rozhraní vlákno/matrice je

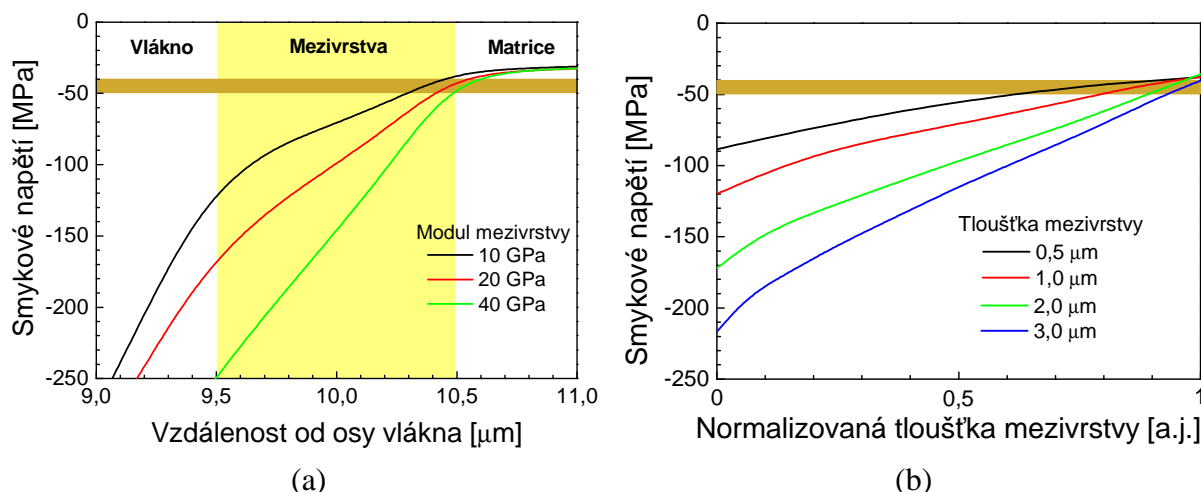
označena šipkou. Horizontální okrový pruh poukazuje na předpokládanou smykovou pevnost matrice. V případě silné vazby mezi vláknem a matricí předchází smykové selhání matrice před selháním na rozhraní fází a smyková pevnost matrice je vyhodnocena jako smyková pevnost na rozhraní. Pokud je však mezi matricí a vláknem vložena mezivrstva s dostatečnou adhezí na obou rozhraních, dochází ke strmému poklesu smykového napětí napříč mezivrstvou, přičemž dojde k jeho snížení pod hranici smykové pevnosti matrice.



**Obr. 4.22:** Modelová simulace mikroindentačního testu pro GF/polyesterový kompozit při posunu indentoru do vzdálenosti 5,2 μm využívající NLFEM:

(a) distribuce smykového napětí podél rozhraní vlákno/mezivrstva pro různé moduly mezivrstvy, (b) distribuce smykového napětí pro neupravená vlákna napříč rozhraním vlákno/matrice v místě maximálního mezifázového napětí; šipka poukazuje na předpokládanou smykovou pevnost matrice.

Distribuci smykového napětí napříč kompozitní mezifází pro různé moduly mezivrstvy (10 – 40 GPa) o tloušťce 1,0 μm při posunu indentoru o 5,2 μm zobrazuje Obr. 4.23 (a). Smykové napětí na rozhraní mezivrstva/matrice klesá z 91 MPa, znázorněno šipkou v Obr. 4.22 (b), na 38 MPa (platí pro mezivrstvu s modulem 10 GPa). V závislosti na modulu mezivrstvy tedy musí být rozhraní vlákno/mezivrstva výrazně odolnější proti působení smykového napětí a smyková pevnost na rozhraní mezivrstva/matrice může být pouze o něco málo vyšší než smyková pevnost matrice. Na základě modelů založených na nanoindentačních měřeních lze očekávat, že se smyková pevnost plazmových polymerů s modulem pružnosti 10 – 40 GPa bude pohybovat v rozmezí od 0,6 do 1,5 GPa [104]. Na základě těchto stanovení je výhodné využít plazmových polymerů s nižším modulem (10 – 20 GPa) pro přípravu mezivrstev s tím, že lze smykové selhání mezifáze kontrolovat pomocí smykové pevnosti na rozhraní vlákno/mezivrstva. Distribuce smykového napětí při posunu indentoru o 5,2 μm napříč mezivrstvou s modulem pružnosti 10 GPa a rozdílnou tloušťkou (0,5 – 3,0 μm) je zobrazena na Obr. 4.23 (b). Pro srovnání distribuce je využito normalizované tloušťky mezivrstvy. Z obrázku můžeme vidět, že smykové napětí na rozhraní vlákno/mezivrstva s větší tloušťkou mezivrstvy znatelně vzrůstá, zatímco smykové napětí na rozhraní mezivrstva/matrice je přibližně stejné. Z toho plyne, že při mikroindentaci snese mnohem větší zatížení mezifáze s tenkou mezivrstvou. Obdobné chování vykazují i mezivrstvy s modulem 20 a 40 GPa. Modelové simulace mikroindentačního měření tedy indikují, že klíčovým faktorem ovlivňujícím mechanickou odezvu GF/polyesterového kompozitu s vlákny ošetřenými plazmovým polymerem je smyková pevnost na rozhraní vlákno/mezivrstva.



**Obr. 4.23:** Modelová simulace mikroindentačního testu pro GF/polyesterový kompozit při posunu indentoru do vzdálenosti 5,2  $\mu\text{m}$  využívající NLFEM: (a) distribuce smykového napětí napříč mezifází pro různé moduly mezivrstvy s konst. tloušťkou 1,0  $\mu\text{m}$ , (b) distribuce smykového napětí napříč mezivrstvou s modulem pružnosti 10 GPa pro různé tloušťky mezivrstvy.

## 4.4. Aparatura A4

Vzhledem k tomu, že byla aparatura A4 konstruována jako nové zařízení, probíhala prvně její základní charakterizace a charakterizace depozičních podmínek, k níž byly využity depozice na plošné křemíkové substráty sloužící především k určení depozičních rychlostí. Rychlost růstu vrstev byla stanovována pomocí profilometrie a elipsometrie. Charakterizace depozičních podmínek aparatury A4 zároveň určuje základní depoziční podmínky kontinuální aparatury A5.

V rámci přípravy kompozitních vzorků byly na svazky vláken deponovány tenké vrstvy na bázi TVS. Tyto svazky byly využity jako výtuž pro vzorky, u kterých byla charakterizována smyková pevnost pomocí testu krátkých trámečků. Příprava kompozitních vzorků probíhala dle časového scénáře totožného s přípravou kompozitních vzorků s vlákny upravovanými v rámci depozic prováděných v aparatuře A2.

Kompletní seznam depozic uskutečněných na aparatuře A4 uveden v Příloze č. 2.

### 4.4.1. Charakterizace aparatury

#### 4.4.1.1. Objem aparatury a kalibrace průtoku TVS

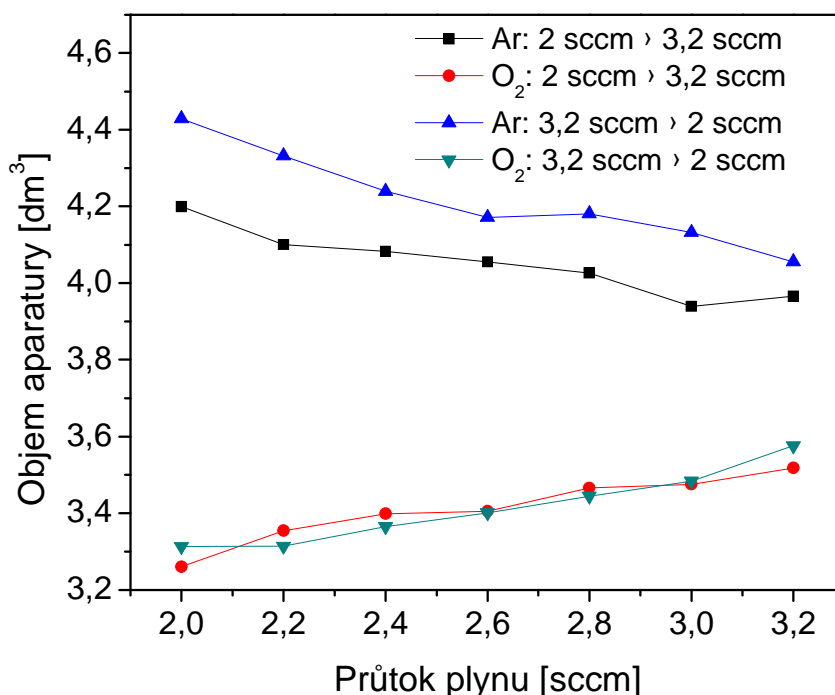
Objem aparatury vymezený VAT ventilem a přítokem plynů do pravé komory (viz. schéma v kap. 3.2.3.1.) byl spočítán dle rovnice:

$$V = \frac{1000 \cdot F}{(60 \cdot 10^6) / (dp / dt)_v} \text{ [dm}^3\text{]}, \text{ kde} \quad (4.1)$$

$F$  je průtok plynu [sccm] a  $(dp / dt)_v$  je tlaková změna [ $\text{Pa} \cdot \text{s}^{-1}$ ].

Výsledný objem aparatury byl počítán dle průtoků Ar a  $\text{O}_2$ , do výpočtu bylo zahrnuto i natékání vzduchu, které činí  $0,024 \text{ Pa} \cdot \text{s}^{-1}$ . Závislosti objemu na průtoku plynů jsou znázorněny na Obr. 4.24, přičemž bylo postupováno od nižších po vyšší průtoky a následně od vyšších po nižší. Ze závislostí je patrný vliv adsorpce a desorpce plynů, který je pro stanovení objemu zásadní. Při poklesu v průběhu křivky Ar ( $2 \text{ sccm} \rightarrow 3,2 \text{ sccm}$ ) dochází k poklesu vlivu adsorpce na vnitřní stěny aparatury, což v konečném důsledku vede ke zvýšení tlakové změny v čase a snížení výsledného objemu aparatury (postupně dochází

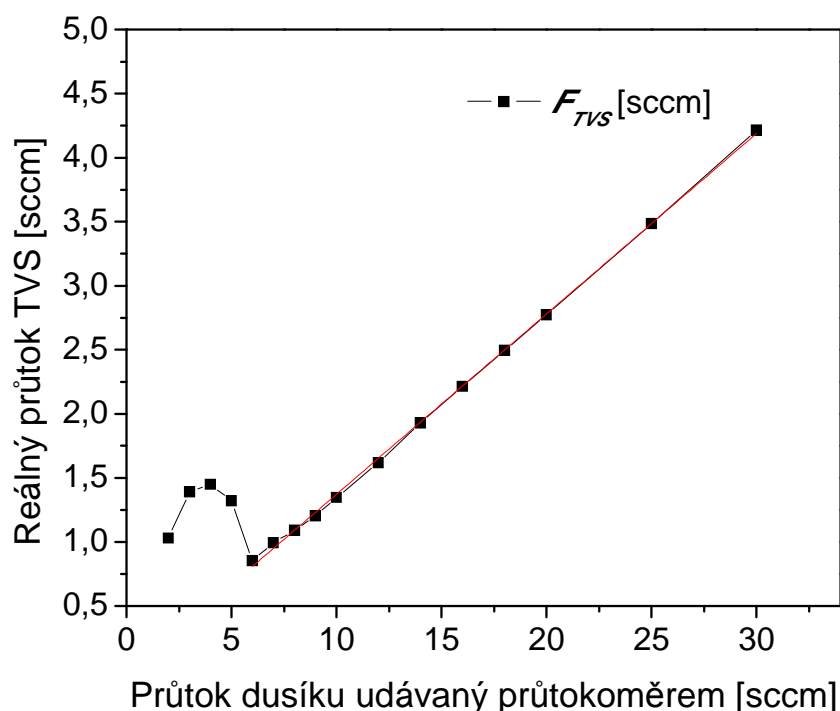
k ustanovení rovnováhy mezi adsorpcí a desorpcí). Při následném snižování průtoku Ar je rovnováha porušena a snižuje se desorpce na úkor adsorpce povrchově vázaných molekul Ar, což vede ke snižování tlakové změny a zvyšování výsledného objemu. Vzhledem k vysoké desorpci kyslíku ze stěn aparatury při nízkých tlacích nebyl jeho průtok v závislosti na objemu aparatury brán jako relevantní a výsledný objem byl stanoven na základě tlakových změn nereaktivního Ar. Nejpresnějšího výsledku je možné dosáhnout určením tlakové změny při vysokých průtocích, kdy je vliv adsorpce a desorpce zanedbatelný, toto měření však nelze provést z důvodu nedostatečného rozsahu kapacitního vakuometru, který vykazuje nejvyšší přesnost měření. Výsledný objem byl tedy určen jako průměr hodnot při průtocích Ar 3,2 sccm, tj. 4,02 dm<sup>3</sup>.



**Obr. 4.24:** A4 – závislost objemu aparatury na natékání plynů.

Na základě stanovení objemu aparatury a tlakových změn při různých průtocích TVS aparaturou byla stanovena kalibrační křivka určující reálný průtok TVS udávaný průtokoměrem pomocí průtoku dusíku (viz. Obr. 4.25). Z kalibrační křivky je patrné, že průtokoměr spolehlivě dávákuje TVS od průtoku 6 sccm N<sub>2</sub>, což odpovídá 0,81 sccm TVS. Tímto měřením bylo dokázáno, že hodnota garantovaného průtoku N<sub>2</sub> udávaného výrobcem (2 sccm) je značně nespolehlivá. I z tohoto důvodu byly u depozic využívány minimální průtoky 10 sccm N<sub>2</sub>, tj. cca 1,4 sccm TVS.





Obr. 4.25: A4 – kalibrace průtoku TVS.

#### 4.4.2. Charakterizace depozičních podmínek

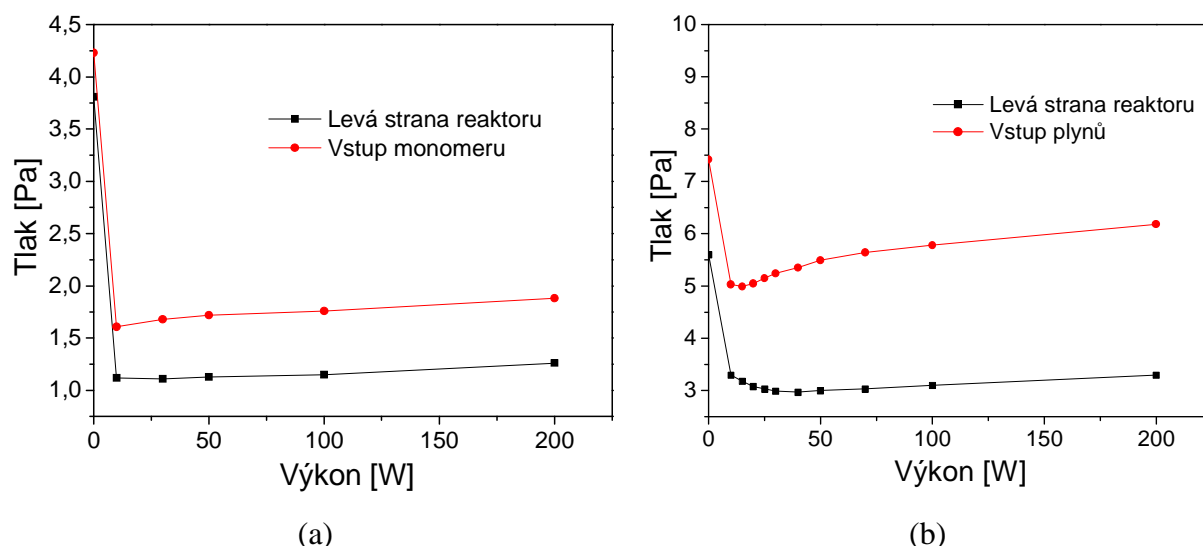
Obecné depoziční podmínky byly stanoveny na základě depozic s průběžnou změnou dodaného výkonu a zaznamenáním sledovaného parametru. U charakterizací byl využit zejména čistý TVS. Směs TVS s kyslíkem se chová obdobným způsobem jako depozice s čistým TVS, rozdílná je především nižší depoziční rychlost. Spotřeba kyslíku je při formování plazmového polymeru pp-TVS/O<sub>2</sub> velmi nízká a výrazně se tedy nepodílí na snižování tlaku při depozici. Díky tomu lze u základních charakterizací využít ve větší míře čistý TVS.

##### 4.4.2.1. Charakterizace tlakových rozdílů v reaktoru

Jelikož je prostor reaktoru čerpán turbomolekulární vývěvou pouze na levé straně aparatury a přítok plynů je umístěn na straně pravé (viz. schéma na Obr. 3.4), byly stanoveny tlakové rozdíly v závislosti na výkonu (viz. Obr. 4.26). Měření bylo uskutečněno při průtoku 4 sccm TVS a 4 sccm TVS + 4 sccm O<sub>2</sub>.

Z měření vyplývá, že tlakový rozdíl mezi jednotlivými komorami je při průtoku 4 sccm TVS na dodávaném výkonu nezávislý, přičemž rozdíl činí cca 0,5 Pa (Obr. 4.26 (a)). Při průtoku 4 sccm TVS + 4 sccm O<sub>2</sub> je patrné zvyšování tlakového rozdílu s rostoucím výkonem (Obr. 4.26 (b)). Vzhledem k tomu, že kyslík není při depozici výrazně spotřebováván, je absolutní rozdíl (cca 3 Pa) výrazně větší než u čistého TVS. Větší výkyv rozdílů tlaků u směsi s kyslíkem jsou dány vysokou pohyblivostí jeho malých molekul (ve srovnání s TVS). Tyto poznatky jsou důležité zejména s ohledem na kontinuitu depozičních podmínek podél celé reaktorové trubice. Velikost tlakového rozdílu je z pohledu zachování depozičních podmínek minimální, proces depozice tedy nebude tímto rozdílem nijak výrazně ovlivněn.





**Obr. 4.26:** A4 – tlakové rozdíly mezi komorami reaktoru: (a) 4 sccm TVS, (b) 4 sccm TVS + 4 sccm O<sub>2</sub> (1:1).

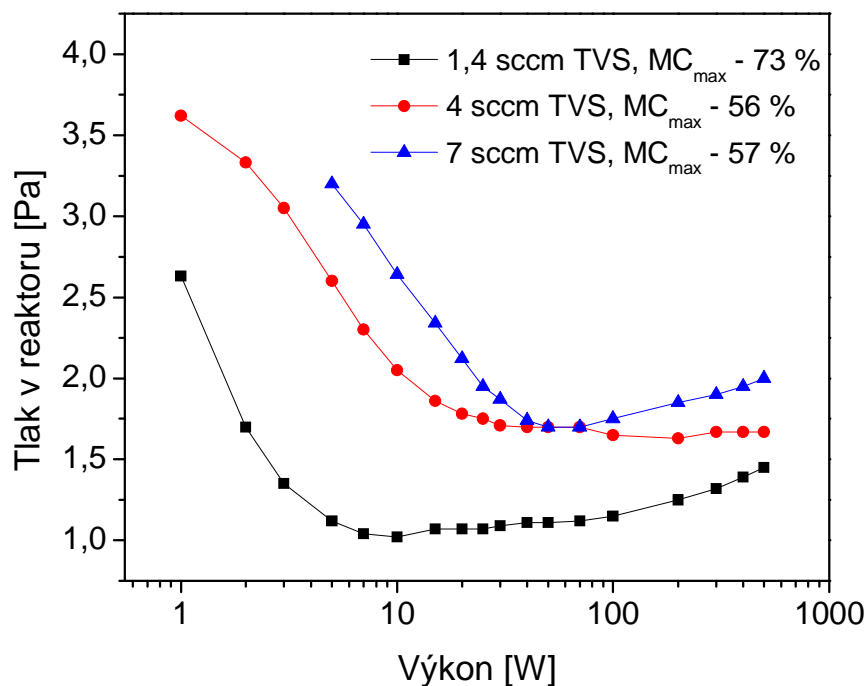
#### 4.4.2.2. Charakterizace depozičního tlaku– kontinuální výboj

Základní charakterizace tlaku v závislosti na dodaném výkonu byla provedena pro rozdílné průtoky TVS při konstantním počátečním tlaku ( $p_{off}$ ) 3,8 Pa (viz. Obr. 4.27). Na základě poklesu tlaku lze stanovit hodnotu MC určující reálnou procentuální spotřebu monomeru:

$$MC = \frac{P_{off} - P_{on}}{P_{off}} \cdot 100 \text{ [%]}. \quad (4.2)$$

Spotřebovaný monomer je deponován ve formě tenké vrstvy pp-TVS na povrch substrátu a povrch trubice reaktoru. Důležitým prvkem je nejen co nejvyšší spotřeba TVS, ale i stabilita výboje. Charakterizace byla provedena při kontinuálním výboji (dc).

Nejvyšší procentuální spotřebu monomeru vykazuje průtok 1,4 sccm TVS při výkonu 10 W, nejvyšší spotřeby u průtoků 4 a 7 sccm je dosaženo při výkonu 200 W resp. 50 W. V absolutním měřítku je nejvíce TVS spotřebováno při průtoku 50 sccm, zároveň však nejvíce TVS uniká, což je vzhledem k ekonomice provozu nežádoucí. Při výkonech pod 10 W je výboj u všech průtoků značně nestabilní a plazma nehoří kontinuálně. Při výkonech od 10 W do cca 100 W je intenzita plazmatu u vstupu monomeru znatelně nižší než na jeho výstupu z reaktoru, důvodem je vysoká koncentrace molekul monomeru na vstupu. U výkonu 200 W a výše je již intenzita plazmatu obdobná v celé reaktorové trubici, ale zároveň klesá spotřeba monomeru v reaktoru z důvodu výraznější ablace způsobené právě vysokým dodaným výkonem.



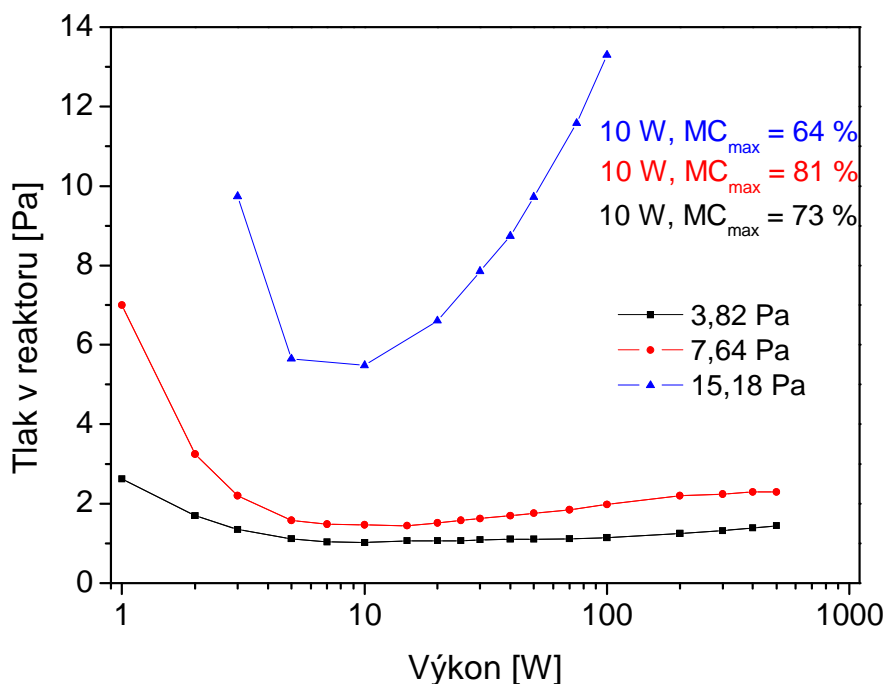
**Obr. 4.27:** Závislost tlaku v reaktoru při rozdílných průtocích TVS – kontinuální výboj.  
Počáteční tlak  $p_{off} = 3,8$  Pa.

Obdobným způsobem byla stanovena závislost tlaku v reaktoru při průtoku TVS 1,4 sccm a rozdílných počátečních tlacích na dodaném výkonu (viz. obr. 4.28). Ze závislosti je patrné, že při vysokém tlaku (15 Pa) je spotřeba TVS nízká. Důvodem je pravděpodobně nedostatečná ionizace TVS způsobená vysokou koncentrací částic a nedostatečným dodávaným výkonem. U vyšších výkonů se pak na úkor depozice více uplatňuje ablace a s rostoucím výkonem dochází ke zvyšování tlaku. Výrazný nárůst křivky od výkonu 10 W je způsoben vysokou mírou ablace. U nižších tlaků (3,8 a 7,6 Pa) je spotřeba monomeru výrazně vyšší a s rostoucím výkonem neklesá.

Minimální dodaný výkon s viditelně stabilním výbojem je přibližně 10 W pro 3,8 a 7,6 Pa a 50 W u tlaku 15 Pa.

Ze závislostí na Obr. 4.27 a Obr. 4.28 je patrné, že smysluplné a využitelné depoziční podmínky lze nastavit při průtocích 1,4 – 4 sccm, kdy je spotřeba monomeru nejvyšší a nedochází k větším ztrátám. Vhodným průtokům odpovídají počáteční depoziční tlaky 3,8 Pa a 7,6 Pa ( $p_{off}$ , odpovídá škrcení dle Ar podle postupu při depozicích na aparatuře A4, viz. 3.2.3.2.).

Průtok 7 sccm byl vyřazen také z důvodu nedostatečné čerpací rychlosti systému, kdy při delší depozici dochází ke kondenzaci TVS v prostoru pomocné membránové pumpy a následnému postupnému snižování čerpací rychlosti turbomolekulární vývěvy, což znemožňuje udržení stabilních depozičních podmínek.



**Obr. 4.28:** Závislost tlaku v reaktoru na počátečním tlaku TVS – kontinuální výboj. Průtok TVS 1,4 sccm.

#### 4.4.2.3. Charakterizace depozičního tlaku – pulzní režim

Primární charakterizace procentuální spotřeby monomeru dle depozičního tlaku byla stanovena dle vybraných pulzních poměrů a efektivních výkonů. Pulzní poměry a příslušné výkony byly určeny na základě stability výboje tak, aby byly přenositelné na kontinuální aparaturu A5. Charakteristika spotřeby monomeru byla provedena pro průtoky 1,4 a 4 sccm TVS a počáteční tlak 3,8 Pa. Výsledky uvádí Tab. 4.7.

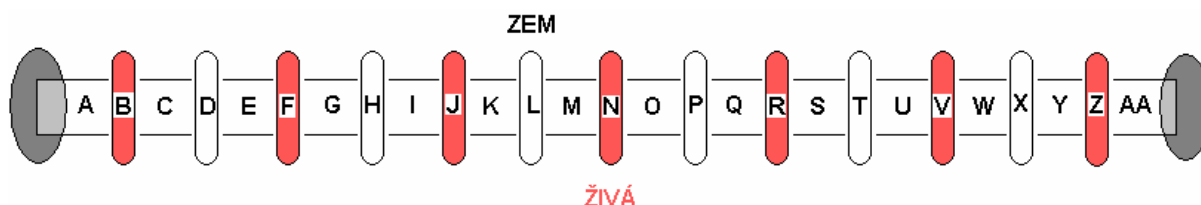
Vzhledem ke spotřebě monomeru jsou pulzní depozice podstatně méně efektivní než depozice kontinuální. Z předchozích výsledků však bylo dokázáno, že zařazení pulzů významně ovlivňuje míru adheze na rozhraní vlákno/mezivrstva. Současně při dlouhých depozicích a vysokých výkonech nedochází k tak významnému zahřívání reaktoru, jako je tomu v případě depozic kontinuálních. Výsledky charakteristiky pulzních režimů posloužili při depozicích v rámci aparatury A5.

**Tab. 4.7:** Tlakové charakteristiky vybraných pulzních režimů.

TVS [sccm]	$P_{ef}$ [W]	$t_{on} : t_{off}$ [ms]:[ms]	Dep. Tlak [Pa]	MC [%]
4	2	1:4	3,5	9
4	10	1:4	2,85	26
4	25	1:7	2,62	31
4	75	1:3	2,26	41
4	150	1:1	1,91	50
1,4	2	1:4	2,71	29
1,4	10	1:4	1,97	48
1,4	25	1:7	1,9	50
1,4	75	1:3	1,57	59
1,4	150	1:1	1,4	63

#### 4.4.3. Depozice na plošné substráty

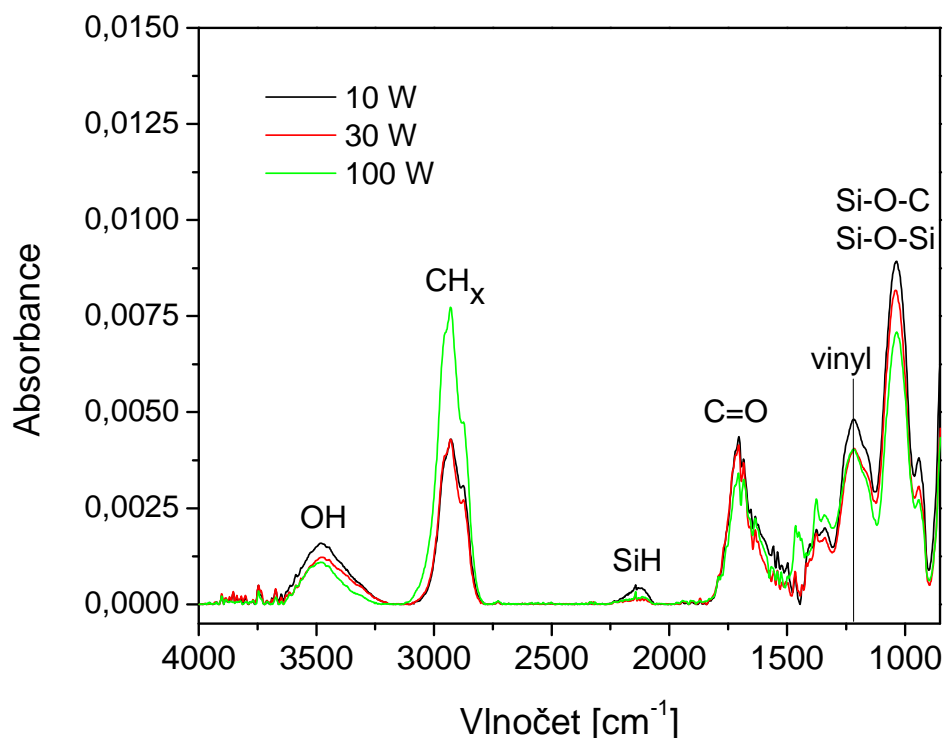
Depozice plazmových polymerů na plošné křemíkové substráty posloužily pro stanovení depozičních rychlostí a základních chemických, fyzikálních a povrchových vlastností korespondujících s vybranými depozičními podmínkami. Pro každou depozici bylo použito 12 plošných substrátů umístěných v tubulární komoře reaktoru v pozicích A, G, N, O, U a AA ve středu trubice a na jejím okraji (viz. Obr. 4.29). Z depozičních rychlostí v jednotlivých pozicích v reaktoru byla vypočítána průměrná integrální depoziční rychlost.



Obr. 4.29: Umístění vzorků v reaktoru (vstup pracovních plynů zprava).

#### 4.4.4. Chemické vlastnosti připravených vrstev

Obr. 4.30 znázorňuje IČ spektrum pp-TVS vrstev v závislosti na různých kontinuálních výkonech. Vzhledem k tomu, že jsou tenké vrstvy připraveny z čistého TVS, neměli by se funkční skupiny O–H ( $3700 - 3200 \text{ cm}^{-1}$ ) ve spektru vůbec vyskytovat. Jejich přítomnost, byť s relativně nízkou intenzitou absorpce, je způsobena povrchovou oxidací vrstvy a zabudováním vzdušného kyslíku do struktury vzorku při jeho skladování a přenosu z depoziční komory reaktoru do komory FTIR spektroskopu. Obdobně lze vysvětlit i přítomnost skupin C=O. Oxidace je markantnější u nižších výkonů, což koresponduje s nižší hustotou sítě plazmového polymeru a snadnější difúzí kyslíku do jeho struktury. Přítomností skupin Si–O–C a Si–O–Si lze dokázat přítomnost vazeb mezi skleněným substrátem a plazmovým polymerem zprostředkovanou kyslíkovými můstky, přičemž je velmi pravděpodobné, že část intensity absorpce je zprostředkována difúzí kyslíku jako v případě skupin C=O a O–H. Nižší zesíťování sítě opět koresponduje s vyšší intenzitou absorpce u nižších výkonů. Chemická struktura se výrazněji odchyluje v případě přítomnosti skupin  $\text{CH}_x$  ( $x = 1, 2, 3$ ), kdy při výkonu 100 W dochází k výraznější fragmentaci molekul monomeru, což koresponduje se sníženou intenzitou absorpce u vinylových skupin. Přítomnost vinylových skupin je však, při použití plazmového polymeru jako mezivrstvy pro polymerní kompozity, důležitá z pohledu tvorby kovalentních vazeb s polymerní maticí. Z tohoto důvodu se vysoké výkony (100 W a vyšší) nejeví jako optimální.

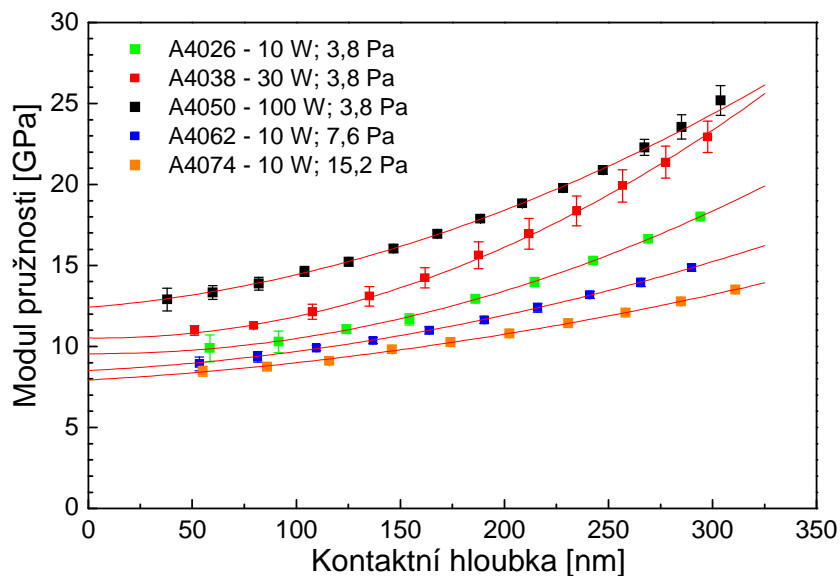


**Obr. 4.30:** FTIR – porovnání spekter vybraných tenkých vrstev pp-TVS – aparatura A4.

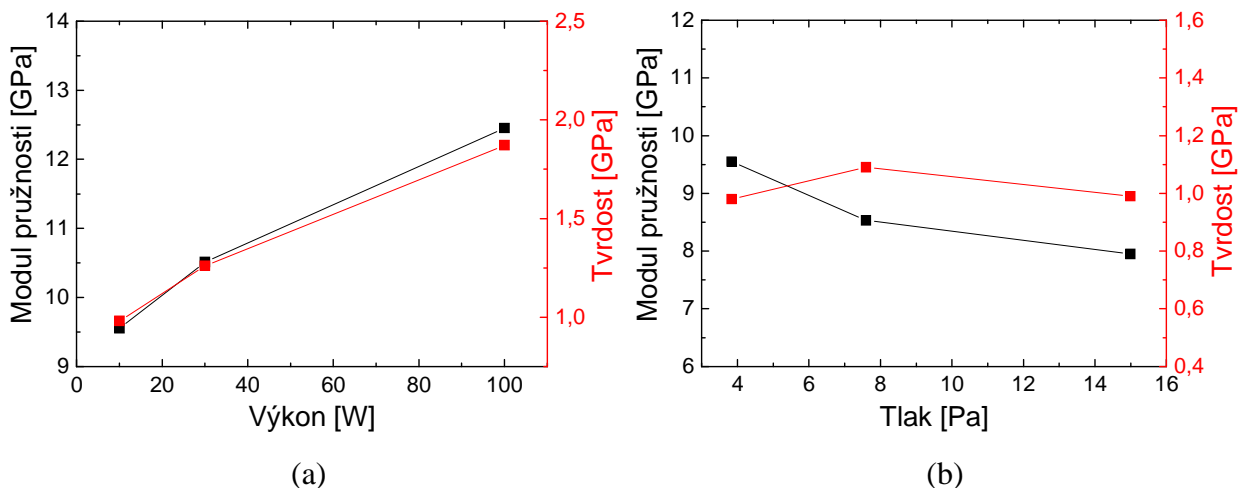
#### 4.4.5. Fyzikální vlastnosti připravených vrstev

Mechanické vlastnosti tenkých vrstev připravených při různých výkonech, počátečních tlacích a tloušťce 1  $\mu\text{m}$  byly měřeny pomocí cyklické nanoindentace. Všechny měřené tenké vrstvy byly připraveny při průtoku TVS 1,4 sccm. Měření modulu pružnosti a tvrdosti tenkých vrstev bylo provedeno pětikrát a aritmetický průměr naměřených dat byl polynomicke extrapolován k nulové hodnotě kontaktní hloubky (názorně viz. Obr. 4.31). Z důvodu shodné dynamiky měření byla použita shodná maximální síla 10 mN. Protože se jedná o vrstvy s nízkými moduly pružnosti a nízkou tvrdostí, pohybuje se maximální kontaktní hloubka při zatížení 10 mN až do 700 nm. Měření v těchto kontaktních hloubkách je významně ovlivněno křemíkovým substrátem s modulem pružnosti 170 GPa, proto byly výsledné hodnoty mechanických vlastností extrapolovány od maximální hloubky cca 300 nm. Obdobně nebyly do extrapolace zahrnuty hodnoty s nízkou kontaktní hloubkou (< 30 nm), které s reálnou hodnotou nekorespondují vlivem nízkého průniku indentačního hrotu do plastické zóny indentovaného materiálu.

Vliv dodaného výkonu na modul pružnosti a tvrdost připravených vrstev znázorňuje Obr. 4.32 (a). Z grafu je patrný trend nárůstu modulu (9 – 12 GPa) i tvrdosti (1 – 2 GPa) pp-TVS vrstev v závislosti na výkonu rostoucím od 10 do 100 W korespondující s mírou zesíťování plazmového polymeru. Vzhledem k tomu, že se interval modulů pružnosti vrstev pro všechny kontinuální výkony nachází v rozmezí modulu pružnosti polymerní matrice (4 GPa) a skleněných vláken (80 GPa), je z hlediska zkoumaných mechanických vlastností vliv kontinuálního výkonu téměř zanedbatelný. Díky tomu se lze zaměřit především na optimalizaci depoziční rychlosti a adhezi. Vliv počátečního tlaku na modul pružnosti a tvrdost nebyl při výkonu 10 W u pp-TVS vrstev prokázán, viz. Obr. 4.32 (b).



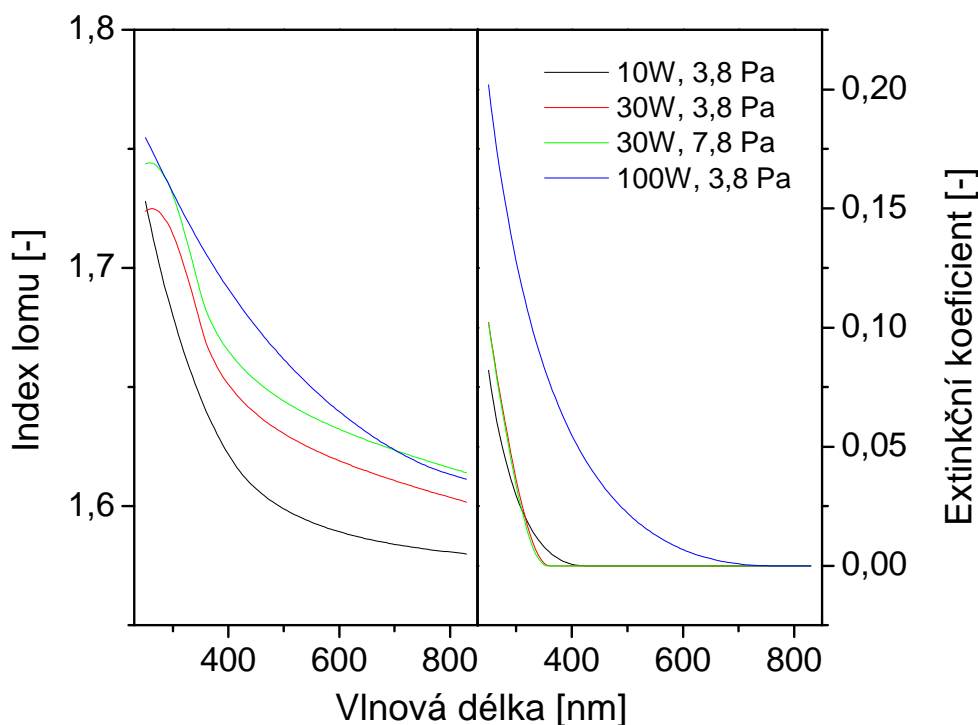
**Obr. 4.31:** Výsledky nanoindentace s extrapolací k nulové hodnotě kontaktní hloubky.



**Obr. 4.32:** Závislost modulu pružnosti a tvrdosti na výkonu (a) a počátečním tlaku (b).

Jako doplněk k měření mechanických vlastností pomocí nanoindentace bylo provedeno měření optických vlastností pomocí spektroskopické elipsometrie. Cílem bylo porovnání optických vlastností tenkých vrstev připravených při rozdílných depozičních podmínkách a potvrzení obdobného charakteru nanášených vrstev. Na Obr. 4.33 jsou vyneseny závislosti indexu lomu a extinkčního koeficientu na vlnové délce. Křivky indexu lomu mají obdobný průběh poklesu s rostoucí vlnovou délkou se saturací v hodnotě vlnové délky cca 800 nm. Vzhledem k minimálnímu rozptylu v bodě saturace (1,6) lze materiály považovat, co se týče optických vlastností, za téměř shodné. Křivky extinkčního koeficientu souvisejícího s mírou absorpce elektromagnetického záření materiálem vykazují obdobný trend jako je tomu u křivek indexu lomu. Nejdůležitějším bodem je místo poklesu míry absorpce na nulovou hodnotu. U výkonů 10 a 30 W je pokles na nulovou hodnotu téměř totožný, výrazněji se odchyluje pouze křivka charakterizující výkon 100 W poukazující na nižší transparentnost materiálu. Všechny vzorky vykazují umístění absorpční hrany ve viditelném spektru do vlnové délky 700 nm.

Na základě elipsometrického měření bylo potvrzeno, že optické vlastnosti vrstev pp-TVS připravených v aparatuře A4 jsou na dodávaném kontinuálním výkonu a počátečním tlaku závislé jen minimálně.



**Obr. 4.33:** Závislost indexu lomu a extinkčního koeficientu vybraných vrstev pp-TVS na vlnové délce.

#### 4.4.6. Povrchové vlastnosti připravených vrstev

V rámci charakterizace povrchových vlastností připravovaných vrstev byla stanovena RMS drsnost vrstev pp-TVS a pp-TVS/O<sub>2</sub> s tloušťkou 1 μm deponovaných při výkonu 10 W. RMS drsnost povrchu byla vyhodnocena programem Nova pomocí topografických snímků povrchu připravených vrstev o rozměrech 5 × 5 μm s rozlišením 256 × 256 bodů. RMS drsnost lze definovat jako druhou odmocninu ze součtu čtverců odchylek výškového profilu plochy od středové linie. Matematická definice RMS drsnosti je uvedena vztahem:

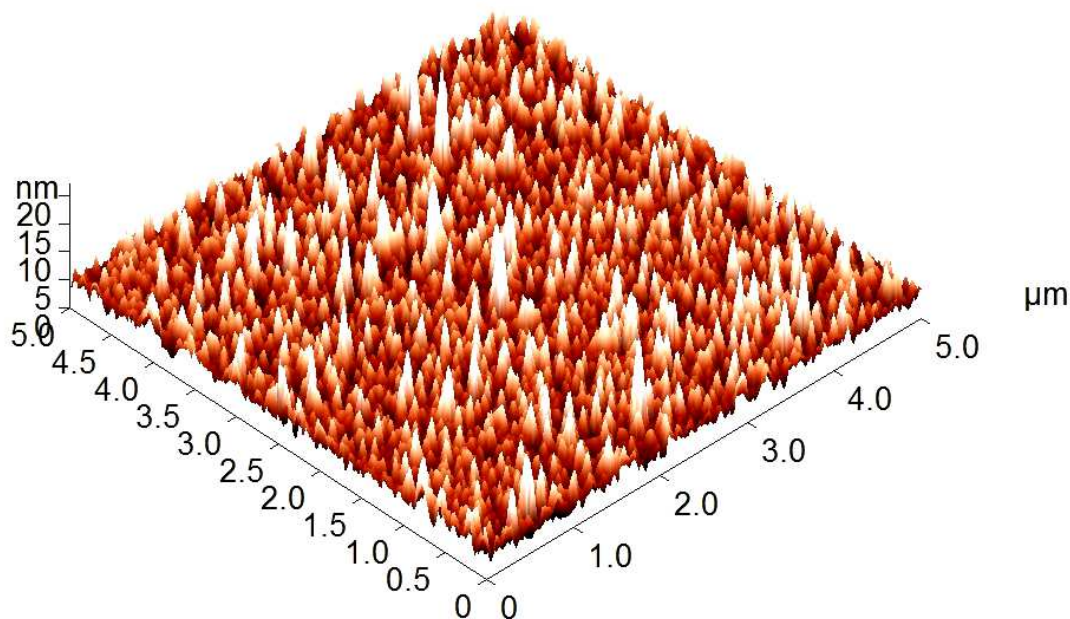
$$\text{RMS} = \left[ \frac{1}{mn} \sum_{k=0}^{m-1} \sum_{l=0}^{n-1} (Z(x_k, y_l) - \mu^2) \right]^{1/2}, \text{ kde} \quad (4.3)$$

$Z(x_k, y_l)$  je výšková funkce profilu plochy a  $\mu$  je středová linie [87].

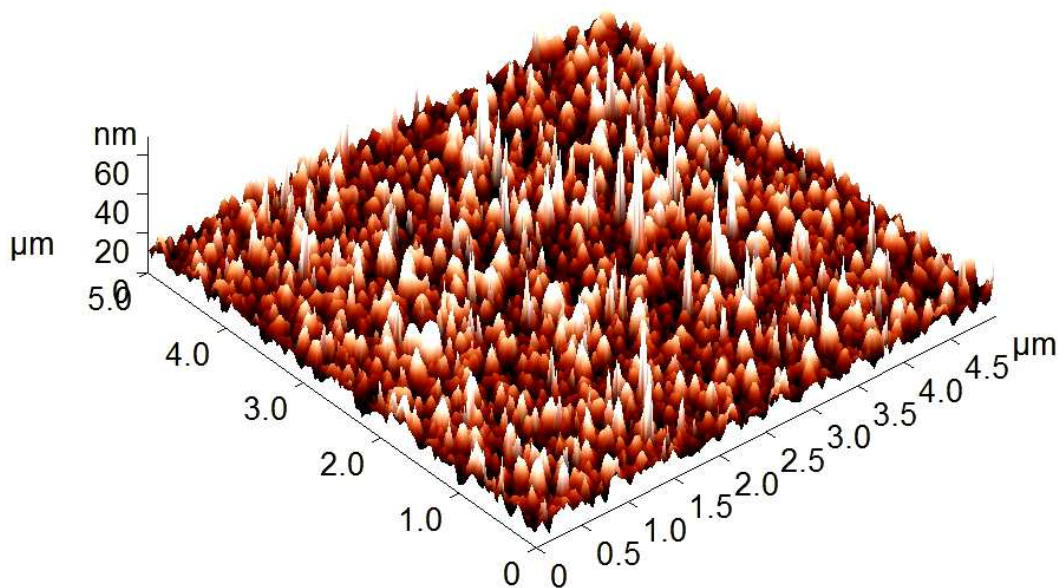
Vyhodnocení RMS drsnosti je důležité zejména pro vyhodnocení kontinuity vrstev a potvrzení, že je plazmový polymer deponován na povrch vzorku rovnoměrně. Současně je díky vyšší RMS drsnosti povrchu dosahováno lepší mechanické vazby na rozhraní mezivrstva/matrice, což vylepšuje výslednou adhezi. Hodnota RMS drsnosti byla stanovena jako aritmetický průměr z pěti měření výškového profilu uskutečněných ve vymezené oblasti povrchu vzorku. Pro pp-TVS činí  $(1,8 \pm 0,1)$  nm, pro pp-TVS/O<sub>2</sub>  $(4,7 \pm 0,1)$  nm.

Obr. 4.34 a 4.35 zobrazují topografické mapy vrstev pp-TVS a pp-TVS/O<sub>2</sub>. Z povrchové mapy topografie je patrné, že jsou vrstvy plazmových polymerů poměrně hladké, a útvary na povrchu vykazují charakter rovnoměrně rozmístěných zrn.





**Obr. 4.34:** Topografická mapa pp-TVS filmu (10 W, 1  $\mu\text{m}$ ).



**Obr. 4.35:** Topografická mapa pp-TVS/O<sub>2</sub> filmu (10 W, 1  $\mu\text{m}$ ).

#### 4.4.6.1. Charakterizace depozičních rychlostí – TVS

Obr. 4.36 znázorňuje depoziční rychlosti ve středu trubice v závislosti na vzdálenosti od vstupu monomeru a použitém výkonu při průtoku 1,4 sccm TVS a tlaku 3,8 Pa. Depoziční rychlost je na vstupu monomeru velmi vysoká a následně strmě klesá se vzdáleností. Z hodnot depozičních rychlostí vyplývá, že je většina monomeru spotřebována v první polovině délky trubice reaktoru, což koresponduje s jeho nejvyšší koncentrací. Mírný nárůst depoziční rychlosti v nejvzdálenějším bodě od vstupu TVS je dán charakterem hoření výboje. Výboj je, na základě empirického pozorování, v nejvzdálenějším bodě nejintenzivnější, s největší pravděpodobností tedy dochází ke zvýšené ionizaci zbytkových částic. Tento trend je patrný u všech výkonů. Do průběhu depoziční rychlosti vstupuje i tvar pole, vymezující nejintenzivnější oblast hoření výboje pod a mezi elektrodami. V případě výkonu 10 W je

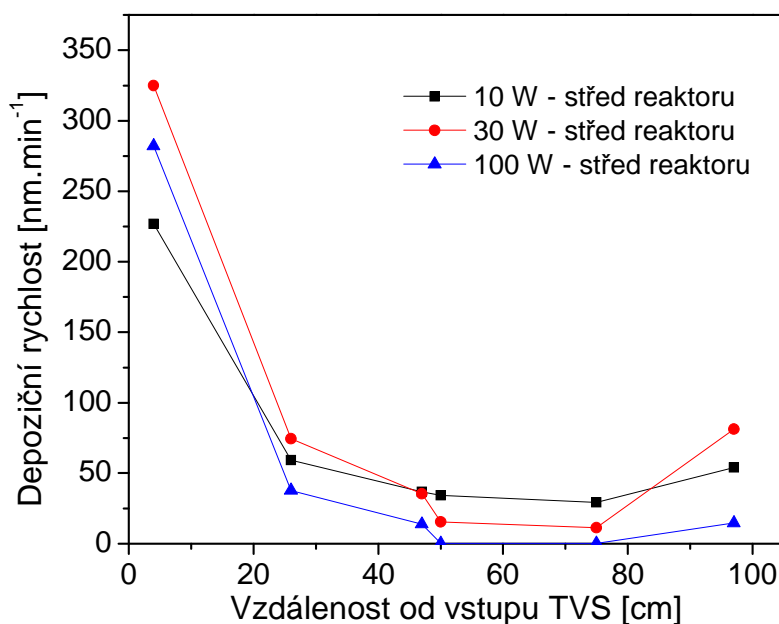


intenzita hoření téměř nezávislá na tom, jestli výboj hoří pod a nebo mezi elektrodami, což dokazuje stejná depoziční rychlost v bodě O (45 cm od vstupu TVS) a v bodě N (50 cm od vstupu TVS, pod elektrodou). U vyšších výkonů se oblast intenzivního hoření výboje vyskytuje v užším krčku pod elektrodami, což může, i vzhledem k nízké koncentraci částic při průtoku 1,4 sccm TVS, korespondovat s vyšší mírou ablace depositu ve středu trubice a tím i sníženou depoziční rychlostí.

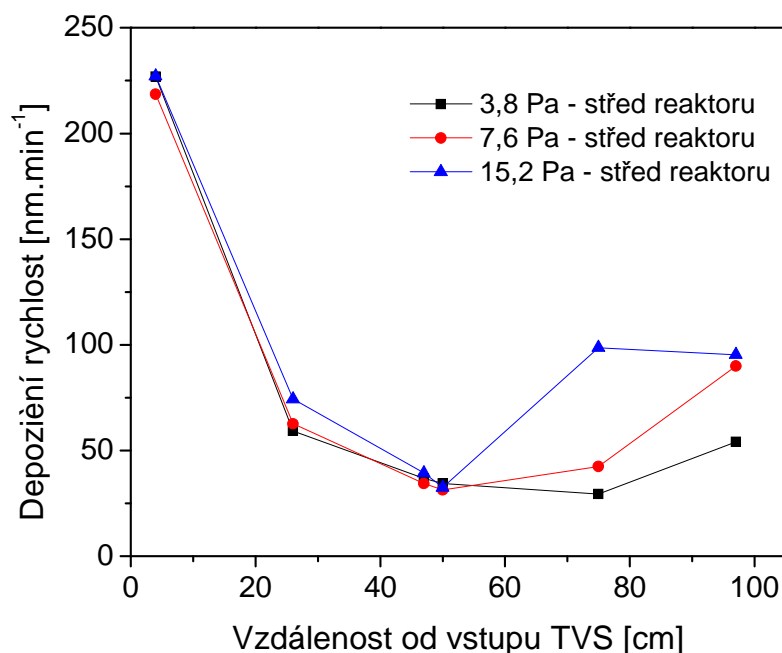
Obdobný trend je patrný i u sérií vzorků s konstantním výkonem 10 W, konstantním průtokem 1,4 sccm TVS deponovaných při různých počátečních tlacích (viz. Obr. 4.37). Nárůst depoziční rychlosti u zvýšeného tlaku 7,6 Pa a 15 Pa oproti standardnímu tlaku 3,8 Pa lze vysvětlit sníženou pohyblivostí molekul monomeru (vývěva má vlivem zaškrcení nižší čerpací rychlost), díky tomu nejsou fragmenty unášeny zbytkovým proudem TVS směrem k vývěvě, ale deponují se na povrch substrátu.

Průměrné integrální depoziční rychlosti pro průtok TVS 1,4 sccm shrnuje Tab. 4.8. V tabulce jsou uvedeny i průměrné integrální depoziční rychlosti na povrchu trubice, které ve všech případech dosahují přibližně 50 % průměrné depoziční rychlosti ve středu trubice.

V případě depozic s průtokem 1,4 sccm TVS se jeví jako nejslibnější, z hlediska reprodukovatelnosti a stability výboje, depozice při dodaném výkonu 30 W a počátečním tlaku 3,8 Pa. Depozice s počátečním tlakem 15,2 Pa vykazuje během procesu významnou tlakovou nestabilitu ovlivňující zejména reprodukovatelnost procesu. Tlaková nestabilita byla způsobena přílišným zaškrcením ventilu ovládajícího rychlost čerpání turbomolekulární vývěvy.



**Obr. 4.36:** Depoziční rychlosti podél osy reaktoru při různém výkonu – 1,4 sccm TVS, počáteční tlak 3,8 Pa.

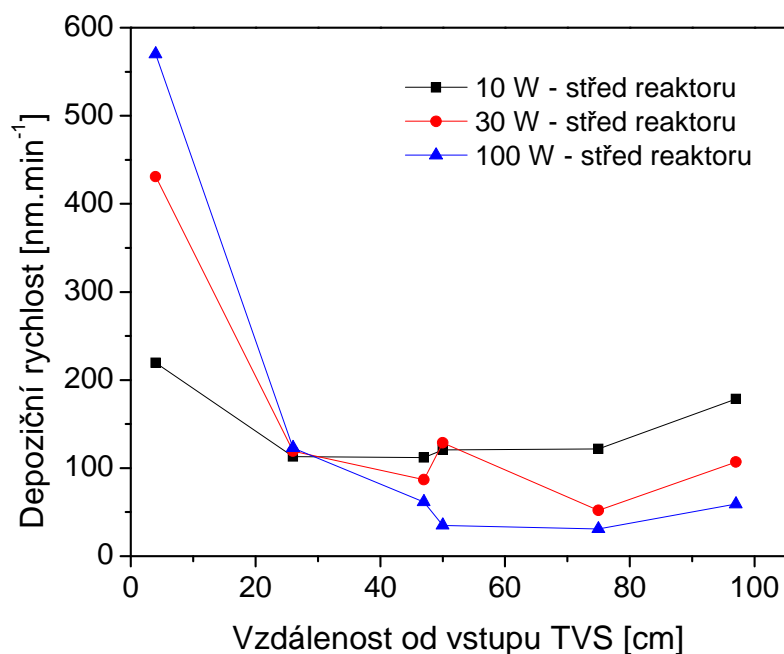


**Obr. 4.37:** Depoziční rychlosti ve středu reaktoru při různém počátečním tlaku – 1,4 sccm TVS, 10 W.

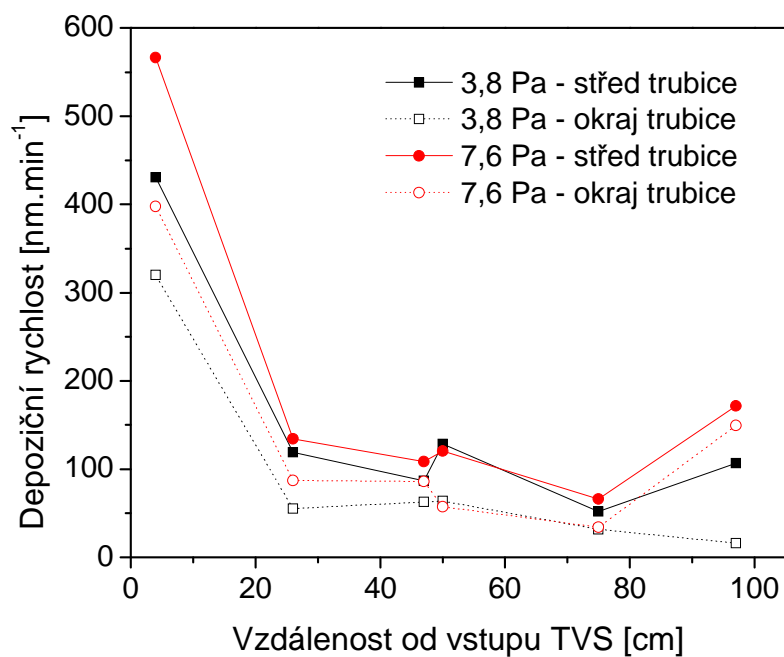
**Tab. 4.8:** Průměrné integrální depoziční rychlosti ve středu a na okraji reaktoru – 1,4 sccm.

Poč. tlak TVS [Pa]	Výkon [W]	Prům. dep. rychlost [nm·min <sup>-1</sup> ] - střed	Prům. dep. rychlost [nm·min <sup>-1</sup> ] - okraj
3,8	10	64	30
3,8	30	75	38
3,8	100	46	19
7,6	10	71	35
15,2	10	90	49

Obr. 4.38 znázorňuje depoziční rychlosti ve středu trubice v závislosti na vzdálenosti od vstupu monomeru a použitém výkonu při průtoku 4 sccm TVS. Vyšší koncentrace molekul TVS se pozitivně projevuje na depoziční rychlosti, která je oproti průtoku 1,4 sccm TVS více než dvojnásobná (viz. Tab. 4.9). Tato skutečnost je významná zejména z pohledu rychlosti povlakování vláken v kontinuálním režimu aparatury A5. Nejlepších výsledků bylo dosaženo při výkonu 10 W, kdy byla depoziční rychlost rozdělena rovnoměrně podél celé trubice reaktoru, a to v rozsahu cca 100 – 200 nm·min<sup>-1</sup>. Díky vyšší koncentraci TVS taktéž nedochází k poklesu depoziční rychlosti v místech pod elektrodami. Tento trend je patrný u výkonů 10 a 30 W a také u zvýšeného tlaku 7,6 Pa (viz. Obr. 4.39). Snížená depoziční rychlost pod elektrodami je patrná u vysokého výkonu 100 W, zde se zřejmě opět významně projevuje vliv ablace. Pokles je patrný i u depozic u stěny trubice reaktoru (Obr. 4.39 čárkovaně).



**Obr. 4.38:** Depoziční rychlosti ve středu reaktoru při různém výkonu – 4 sccm TVS, počáteční tlak 3,8 Pa.



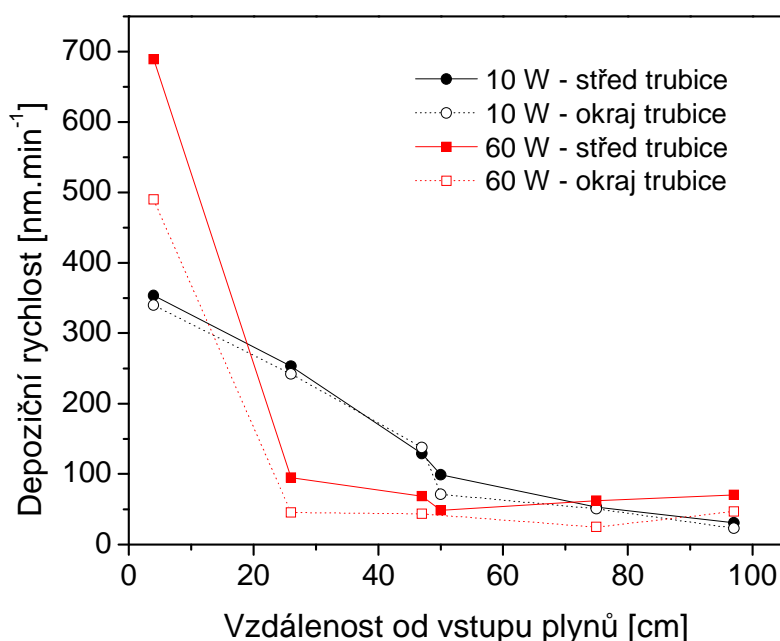
**Obr. 4.39:** Depoziční rychlosti při různém tlaku – 4 sccm TVS, 10 W.

**Tab. 4.9:** Průměrné integrální depoziční rychlosti ve středu a na okraji reaktoru – 4 sccm.

Poč. tlak TVS [Pa]	Výkon [W]	Prům. dep. rychlost [nm·min <sup>-1</sup> ] - střed	Prům. dep. rychlost [nm·min <sup>-1</sup> ] - okraj
3,8	10	136	102
3,8	30	135	78
3,8	100	124	72
7,6	10	167	113

#### 4.4.6.2. Charakterizace depozičních rychlostí – TVS/O<sub>2</sub>

Obdobně jako u depozic pp-TVS vrstev byly charakterizovány i depoziční podmínky pro pp-TVS/O<sub>2</sub> vrstvy. Obr. 4.40 znázorňuje depoziční rychlosti ve středu a na okraji trubice v závislosti na vzdálenosti od vstupu monomeru a použitém výkonu při průtoku 4 sccm TVS + 4 sccm O<sub>2</sub>. Dodaný výkon 60 W byl volen s ohledem na možnosti stability výboje v kontinuální aparatuře A5 (viz. kap. 4.5.). Vysoká depoziční rychlost u vstupu pracovních plynů strmě klesá až k minimální hodnotě u jejich výstupu z komory reaktoru, což koresponduje se snižující se koncentrací TVS ve směsi. Nepřítomnost mírného nárůstu depoziční rychlosti na nejvzdálenějším konci od vstupu plynů je pravděpodobně způsoben přítomností kyslíku, který potlačuje vliv intenzivnějšího hoření výboje na výstupu plynů na zbytek molekul TVS. Z hlediska kontinuity procesu je zřejmé, že využití nižšího výkonu způsobuje rovnoměrnější rozložení depoziční rychlosti podél trubice reaktoru. Taktéž průměrná depoziční rychlost ve středu trubice (149 nm·min<sup>-1</sup>) je oproti průměrné depoziční rychlosti při výkonu 60 W (140 nm·min<sup>-1</sup>) mírně zvýšená.



Obr. 4.40: Depoziční rychlosti při různém výkonu – 4 sccm TVS + 4 sccm O<sub>2</sub>.

#### 4.4.7. Depozice na vlákna

Na základě depozičních rychlostí a chemických, mechanických a povrchových vlastností vrstev plazmových polymerů deponovaných na plošné substráty byly připraveny depozice na vláknové substráty, které posloužili jako výztuž pro připravené polymerní kompozity s polyesterovou maticí. U kompozitních vzorků byla vyhodnocena smyková pevnost pomocí testu krátkých trámečků, více viz. kap. 4.6. Současně zjištěné charakteristiky posloužili jako předloha pro kontinuální depozice v rámci aparatury A5.

Seznam depozic na vláknové substráty uveden v Příloze č. 2.

## 4.5. Aparatura A5

Na základě stanovení průměrných integrálních depozičních rychlostí stanovených při depozicích na aparatuře A4 a charakterizaci chemických a fyzikálních vlastností byly vybrány vhodné depoziční podmínky pro přípravu tenkých vrstev pp-TVS/O<sub>2</sub> v rámci aparatury A5. Vzhledem k odlišné konstrukci aparatury, umístění elektrod a podmínkám stability výboje byl pro depozice určen maximální dodávaný výkon 60 W.

Konstrukce aparatury neumožňuje úplné oddělení komory předúpravy a depoziční komory. Obě komory jsou propojeny štěrbinou, kterou je protahováno vlákno, což vede ke vzájemnému pronikání plynů. Jedná se především o kyslík pronikající z komory předúpravy do depoziční komory, z tohoto důvodu tedy nelze deponovat vrstvy z čistého pp-TVS, v depoziční směsi plynů bude vždy i malé procento kyslíku. Pokud byly depozice prováděny podle určitého poměru TVS/O<sub>2</sub>, byla čerpací rychlost a průtok kyslíku nastaveny tak, aby danému poměru odpovídaly parciální tlaky TVS a O<sub>2</sub> v depoziční komoře. Hodnoty čerpací rychlosti ovládané škrcením hlavních ventilů a hodnoty průtoku kyslíku byly nastavovány v režimu bez výboje. Depoziční časy jsou u dynamických depozic určeny z rychlosti převíjení. Seznam depozic provedených na aparatuře A5 uveden v Příloze č. 3.

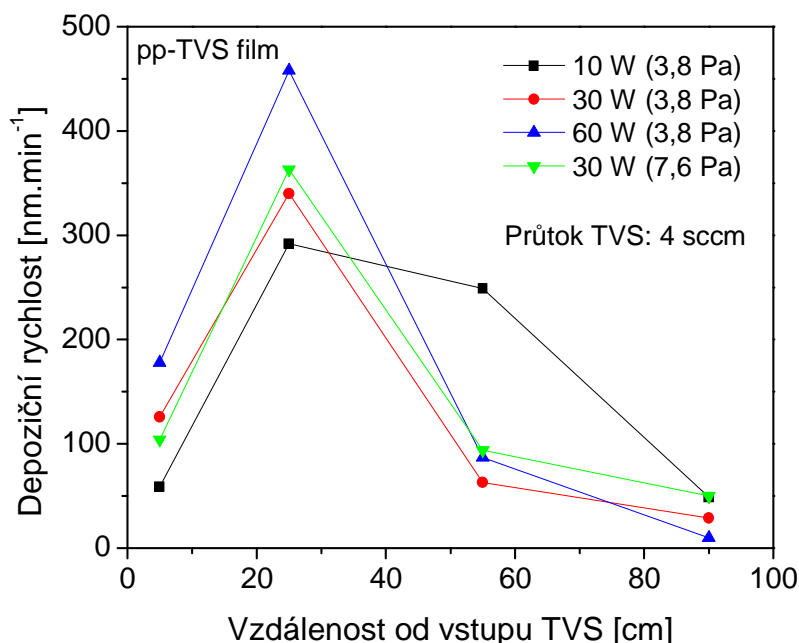
### 4.5.1. Depozice na plošné substráty

Tenké vrstvy byly deponovány na křemíkové substráty o rozměru 10×10 mm zavěšené na svazku vláken ve středu depoziční trubice reaktoru. Vzhledem k tomu, že je aparatura provozována v dynamickém režimu, posloužily depozice pro určení průměrné integrální depoziční rychlosti ve středu trubice. Depozice na plošné substráty včetně kyslíkové předúpravy probíhaly pouze v depoziční trubici, z toho důvodu bylo nutné přesně simulovat průtoky plynů v obou trubicích tak, aby charakter předúpravy a navazující depozice odpovídal dynamickému režimu se svazkem vláken. Rozdělení průtoků pro jednotlivé deponované vrstvy je uveden v Příloze č. 3.

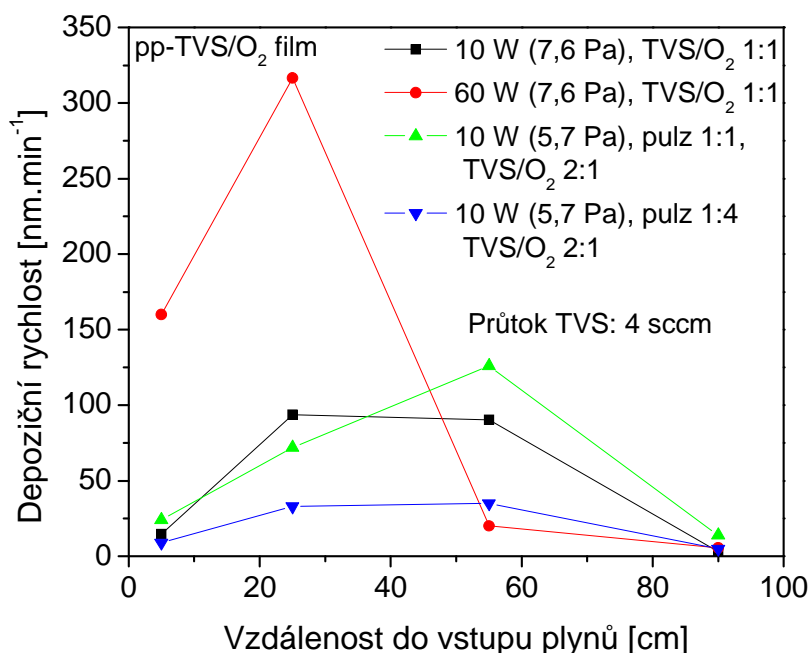
#### 4.5.1.1. Charakterizace depozičních rychlostí

Vzhledem k odlišnému umístění elektrod distribuujících dodaný výkon jsou křivky rozdělení depoziční rychlosti odlišné od křivek získaných při depozicích na aparatuře A4. Na základě optimalizovaných depozičních podmínek byla provedena série depozic pp-TVS (viz. Obr. 4.41) s rozdílným kontinuálním výkonem a počátečním tlakem a série depozic pp-TVS/O<sub>2</sub> (viz. Obr. 4.42) s rozdílným efektivním výkonem a poměrem TVS/O<sub>2</sub>. Z grafu depozičních rychlostí pro pp-TVS je patrné, že nejvýznamnější vliv na depoziční rychlost podél trubice má dodaný výkon. U výkonů 30 a 60 W je patrné, že je monomer spotřebováván zejména v první polovině trubice, přičemž vysoká koncentrace monomeru na vstupu snižuje u všech výkonů W/FM parametr a tím i depoziční rychlost. Po počátečním snížení koncentrace monomeru se zvyšuje i W/FM parametr, což se odráží v razantním nárůstu depoziční rychlosti patrné zejména u výkonů 30 a 60 W (monomer je téměř kompletně fragmentován a přeuspořádán do formy plazmového polymeru). Zbytkové množství nespotebovaného monomeru je následně deponováno ve zbytku délky trubice, přičemž depoziční rychlost klesá s rostoucí hodnotou W/FM parametru téměř k nule. Tento trend je patrný zejména u výkonu 60 W. Nejširší oblast optimálních podmínek depozice s vhodným W/FM parametrem je patrný u výkonu 10 W. Depoziční rychlost podél trubice je rozložena rovnoměrněji, na což poukazuje i nejvyšší průměrná integrální depoziční rychlost (200 nm·min<sup>-1</sup>). Depozice při výkonech 30 a 60 W sice vykazují vyšší maximum depoziční rychlosti, ale vzhledem k velmi úzké oblasti optimálních podmínek je výsledná průměrná depoziční rychlost nižší (145 nm·min<sup>-1</sup> u 30 W a 190 nm·min<sup>-1</sup> u 60 W). Významný vliv

počátečního tlaku nebyl prokázán, oproti depozici při stejném výkonu a standardním tlaku došlo pouze k cca 10 % nárůstu průměrné depoziční rychlosti. Použití směsi TVS/O<sub>2</sub> v poměru 1:1 (10 W, tlak 7,6 Pa) vykazuje podstatné snížení průměrné depoziční rychlosti (64 nm·min<sup>-1</sup>) oproti čistému TVS (200 nm·min<sup>-1</sup>). Důvodem je energetická aktivace kyslíku, jehož částice jsou zabudovávány do polymerní sítě jen v malém množství, a úbytek energie potřebné pro fragmentaci TVS. Nárůst průměrné depoziční rychlosti je pak možný jen v případě dodání vysokého výkonu 60 W (120 nm·min<sup>-1</sup>). U poměru TVS/O<sub>2</sub> 2:1 byl testován pulzní režim při pulzních poměrech 1:1 a 1:4. Dle předpokladu bylo snížením zastoupení kyslíku ve směsi dosaženo zvýšení depoziční rychlosti, při efektivním výkonu 5 W na 75 nm·min<sup>-1</sup>, efektivní výkon při pulzním poměru 1:4 (2 W) koresponduje s průměrnou depoziční rychlostí 25 nm·min<sup>-1</sup>.



**Obr. 4.41:** A5 – depoziční rychlosti při různém výkonu a tlaku – pp-TVS.



**Obr. 4.42:** A5 – depoziční rychlosti při různém výkonu a pulzním poměru – pp-TVS/O<sub>2</sub>.

#### 4.5.2. Depozice na vlákna

Na základě analýzy průměrných depozičních rychlostí byly na svazky vláken deponovány tenké vrstvy na bázi pp-TVS a pp-TVS/O<sub>2</sub>. Tyto svazky byly využity jako výztuž pro kompozitní vzorky, u kterých byla charakterizována smyková pevnost pomocí testu krátkých trámečků (viz. kap. 4.6).

Díky dynamickému režimu je zajištěno, že jsou vrstvy plazmového polymeru v rámci svazku relativně identické ve vztahu k tloušťce, fyzikálním a chemickým vlastnostem. Současně nejsou depozice ovlivněny počátečním nastavováním depozičních podmínek. Případnou počáteční nestabilitu a nereprodukovatelnost nanášených vrstev lze jednoduše vyloučit odstřižením počáteční části svazku vláken.

Seznam depozic provedených na vlákna uveden v Příloze č. 3.

#### 4.6. Test krátkých trámečků

Příprava krátkých trámečků (viz. kap. 3.3.1.5.) a jejich následné testování (*Short Beam Shear Test*) bylo prováděno dle instrumentace v kap. 3.5. Výsledkem testu jsou křivky závislosti působící síly na prodloužení s hodnotou maximální síly odpovídající selhání kompozitu ve smyku. Společně s rozměry vzorku (šířkou  $b$  a tloušťkou  $t$ ) byla vypočítána interlaminární pevnost kompozitu ve smyku  $T$  [MPa]. V rámci porovnání smykových pevností kompozitů s plazmaticky upravenými vlákny byly testovány i kompozitní vzorky s neupravenými a komerčně upravenými vlákny. Pevnost ve smyku společně se závislostmi síly na prodloužení byla porovnávána u vybraných vzorků připravených pomocí aparatur A4 a A5. Doplnkovým údajem je směrnice závislosti síly na prodloužení  $E$  porovnávající míru elastické deformace při prodloužení kompozitního vzorku v rozmezí 0,05 – 0,15 mm.

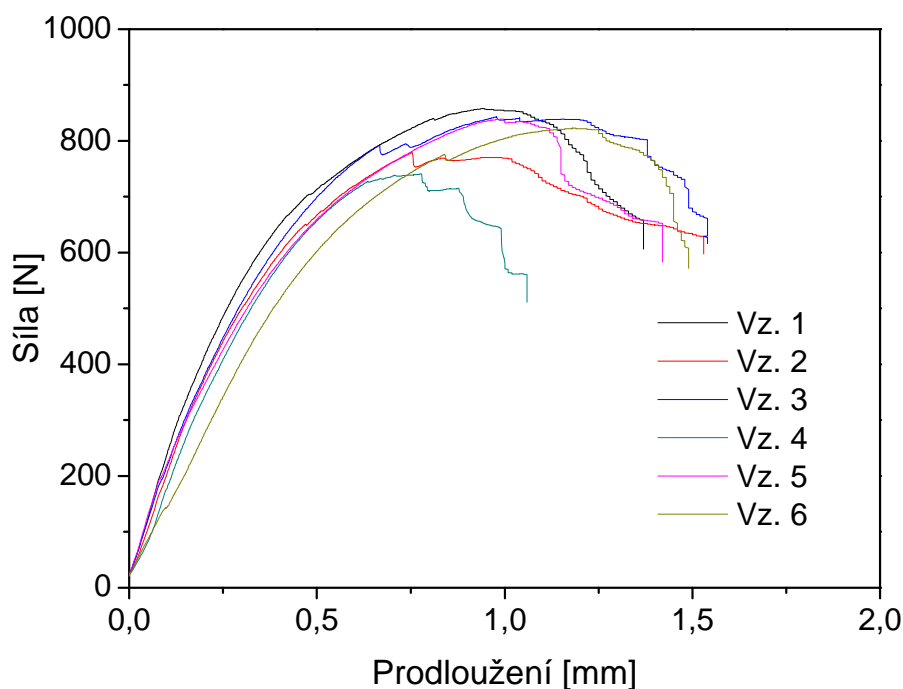
Ve výsledcích budou analyzovány kompozity s vlákny s plazmatickou úpravou deponovanou při dodávaném výkonu 10 W.

##### 4.6.1. Neupravená vlákna

Křivky závislosti síly na prodloužení (viz. Obr. 4.43) poukazují na nízkou míru adheze na rozhraní vlákno/matrice vyjádřenou nízkou mírou interlaminární smykové pevnosti,  $(21 \pm 1)$  MPa, která souvisí s nedostatečným počtem kovalentních vazeb napříč mezifází. U neupravených vláken bez povrchové úpravy se projevují zejména nízké vazebné interakce a vazba mechanická. Nízká míra adheze se na křivkách projevuje širokým vrcholem kolem maximální působící síly a vyšší vratnou elastickou deformací vyjádřenou nízkou směrnici závislosti síly na prodloužení,  $(3700 \pm 700)$  MPa. Z křivek je patrné, že ke kompozitnímu selhání dochází postupně tak, jak jsou slabě vyvázaná vlákna vysunována z polymerní matrice, což je patrné i na snímcích z elektronové mikroskopie (viz. Obr. 4.2). Soubor mechanických vlastností vzorků s neupravenými vlákny shrnuje Tab. 4.10.

**Tab. 4.10:** SBS – mechanické vlastnosti kompozitů s neupravenými vlákny.

Číslo vzorku	$t$ [cm]	$B$ [cm]	$E^*$ [MPa]	$F_{max}$ [N]	$T$ [Mpa]
1	2,95	9,98	4200	860	22
2	2,85	9,94	3800	780	21
3	2,98	10,10	3800	840	21
4	2,79	10,08	3000	740	20
5	2,88	10,06	4700	840	22
6	2,90	10,00	3000	820	21
Průměr:	2,9	10,0	3700	810	<b>21</b>
$\sigma$ :	0,1	0,1	700	40	<b>1</b>
$\sigma_r$ [%]:	2,4	0,6	17,7	5,5	<b>3,7</b>

**Obr. 4.43:** SBS – závislost síly na prodloužení: neupravená vlákna.

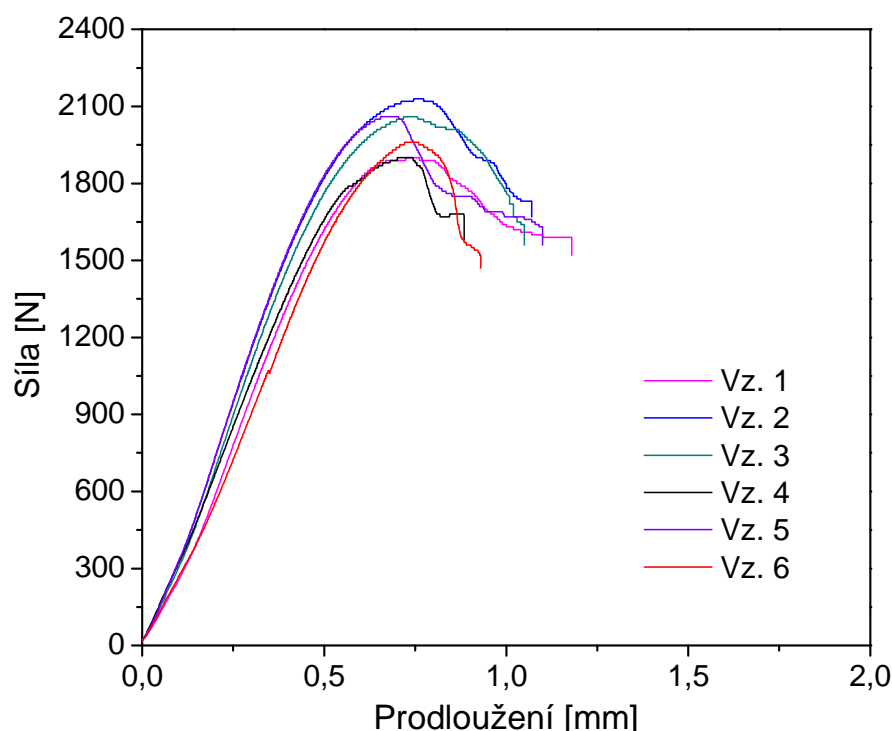
#### 4.6.2. Komerčně upravená vlákna

Vyšší míra adheze u komerčně upravených vláken ve srovnání s vlákny neupravenými je demonstrována v Tab. 4.11 a Obr. 4.44. Zde se uplatňuje vyšší míra vzniku kovalentních vazeb zprostředkovaných organosilanovými vazebnými činidly přítomnými v roztoku pro úpravy mokrou chemickou cestou. Charakter selhání kompozitu je výrazně odlišný, k selhání dochází v užší oblasti vrcholu působení maximální síly s výraznějším poklesem při dosažení meze pevnosti. Vyšší míru adheze lze odvodit i ze zvýšené hodnoty směrnice závislosti síly na prodloužení,  $(4800 \pm 500)$  MPa, korespondujícím s nižší elasticitou v úseku vratné deformace. Interlaminární smyková pevnost,  $(50 \pm 3)$  MPa, je oproti vláknům neupraveným zvýšena o 130 %.



**Tab. 4.11:** SBS – mechanické vlastnosti kompozitů s komerčně upravenými vlákny.

Číslo vzorku	$t$ [cm]	$B$ [cm]	$E^*$ [MPa]	$F_{max}$ [N]	$T$ [Mpa]
1	2,97	9,97	4400	1900	48
2	2,98	9,97	5500	2130	54
3	3,01	9,90	4700	2060	52
4	3,05	10,05	5100	1900	47
5	3,01	10,03	5000	2060	51
6	3,05	10,13	4200	1960	48
Průměr:	3,0	10,0	4800	2000	<b>50</b>
$\sigma$ :	0,1	0,1	500	100	<b>3</b>
$\sigma_r$ [%]:	1,1	0,8	9,9	4,8	<b>5,5</b>

**Obr. 4.44:** SBS – závislost síly na prodloužení: komerční úprava.

#### 4.6.3. Plazmaticky upravená vlákna

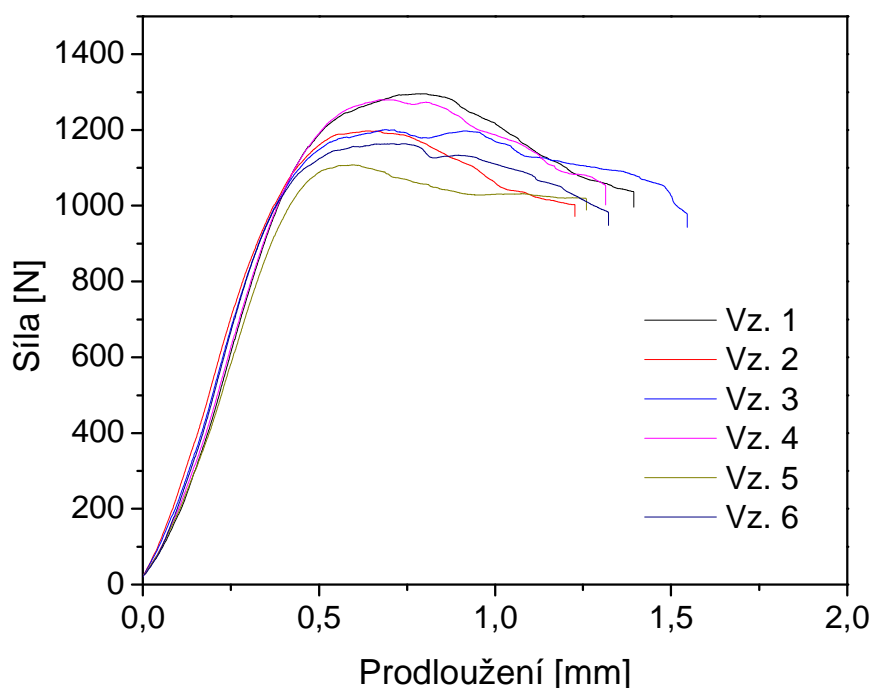
Pro stanovení rozsahu vhodných základních depozičních podmínek pro aparaturu A5 byly na aparatuře A4, v rámci primární charakterizace mechanických vlastností vrstev na bázi čistého pp-TVS, připraveny dvě počáteční depozice (3,8 Pa; 10 W; 4 sccm TVS) s rozdílnou délkou procesu. U vzorku A4129 byla vrstva deponována po dobu 3 minut, u vzorku A4131 po dobu 15 minut. Porovnání křivek závislosti síly na prodloužení (Obr. 4.45 a Obr. 4.46) poukázalo u vzorku A4129 na nedostatečnou dobu úpravy, která se s největší pravděpodobností podílí na nedostatečném zadeponování povrchu tenkou vrstvou pp-TVS spojenou s nedostatečnou koncentrací kovalentních vazeb zvyšujících míru adheze mezi kompozitními fázemi. Výsledná smyková pevnost,  $(33 \pm 2)$  MPa, (viz. Tab. 4.12) je ve srovnání s vlákny neupravenými sice o cca 60 % vyšší, ale nedosahuje smykové pevnosti vláken komerčních. Na podobnost s mechanikou selhání u neupravených vláken poukazuje i obdobná směrnice závislosti síly na prodloužení,  $(3700 \pm 500)$  MPa, a obdobně nevýrazný postupný pokles působící síly po dosažení meze pevnosti. Směrnici  $E^*$  však nelze, vzhledem

k relativně vysoké chybě měření, brát jako úplně relevantní. Oproti tomu, smyková pevnost kompozitních vzorků s úpravou A4131 s delším depozičním časem,  $(43 \pm 1)$  MPa, (viz. Tab. 4.13) se již charakterem průběhu křivek (viz. Obr. 4.46) významně přibližuje úpravě komerční, což se projevilo i zvýšením směrnice závislosti síly na prodloužení,  $(5900 \pm 900)$  MPa. Z prodloužení depozičního času plyne, že byla vylepšena kontinualita zadeponování povrchu vláken, což se projevilo cca 100 % nárůstem smykové pevnosti oproti kompozitům s vlákny neupravenými.

Pro ověření správnosti a zaměnitelnosti nastavení depozičních podmínek byla na aparatuře A5 připravena vrstva A5009 korespondující s depozičními podmínkami u vrstvy A4129. Výsledná smyková pevnost,  $(39 \pm 2)$  MPa, v porovnání s úpravou A4129,  $(33 \pm 2)$  MPa, zaměnitelnost potvrzuje a zároveň poukazuje na fakt, že depozice v dynamickém režimu umožňuje tloušťkově konstantní nanášení depozitu na všech úsecích svazku vláken.

**Tab. 4.12:** SBS – mechanické vlastnosti kompozitů s plazmaticky upravenými vlákny – A4129.

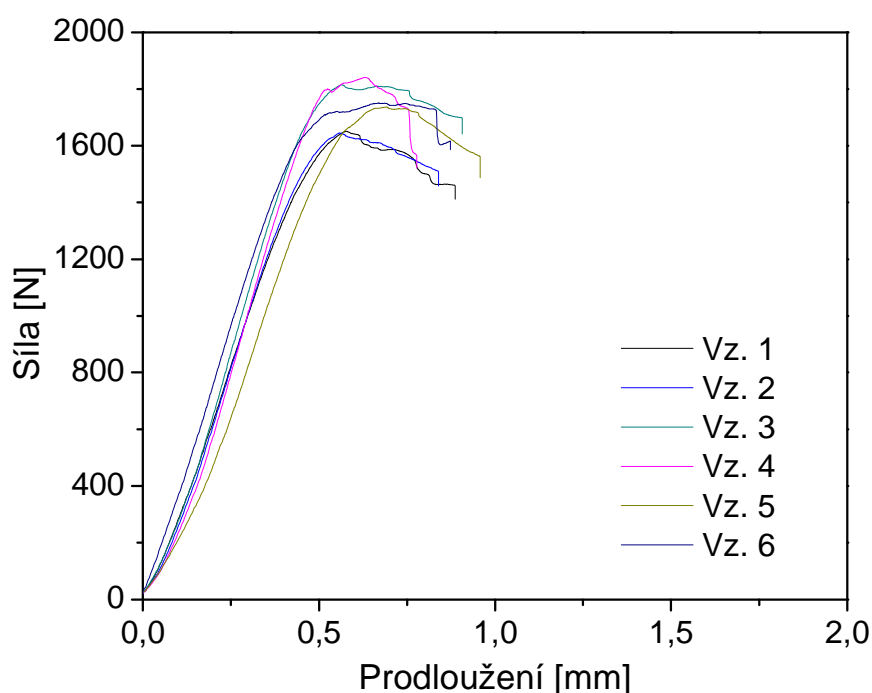
Číslo vzorku	$t$ [cm]	$B$ [cm]	$E^*$ [MPa]	$F_{max}$ [N]	$T$ [Mpa]
1	2,88	9,43	3200	1300	36
2	2,80	9,64	4600	1200	33
3	2,85	9,66	4000	1200	33
4	2,83	9,73	3600	1280	35
5	2,85	9,78	3400	1100	30
6	2,70	9,69	3400	1160	33
Průměr:	2,8	9,7	3700	1200	<b>33</b>
$\sigma$ :	0,1	0,1	500	70	<b>2</b>
$\sigma_r$ [%]:	2,3	1,3	13,7	5,9	<b>6,2</b>



**Obr. 4.45:** SBS – závislost síly na prodloužení: A4129.

**Tab. 4.13:** SBS – mechanické vlastnosti kompozitů s plazmaticky upravenými vlákny – A4131.

Číslo vzorku	$t$ [cm]	$B$ [cm]	$E^*$ [MPa]	$F_{max}$ [N]	$T$ [Mpa]
1	2,96	10,00	6900	1650	42
2	3,10	9,63	6200	1650	41
3	3,21	10,06	5300	1810	42
4	3,22	9,94	5100	1840	43
5	3,02	10,01	4900	1740	43
6	3,07	9,70	7100	1750	44
Průměr:	3,1	9,9	5900	1740	<b>43</b>
$\sigma$ :	0,1	0,2	900	80	<b>1</b>
$\sigma_r$ [%]:	3,3	1,8	15,9	4,7	<b>2,4</b>



**Obr. 4.46:** SBS – závislost síly na prodloužení: A4131.

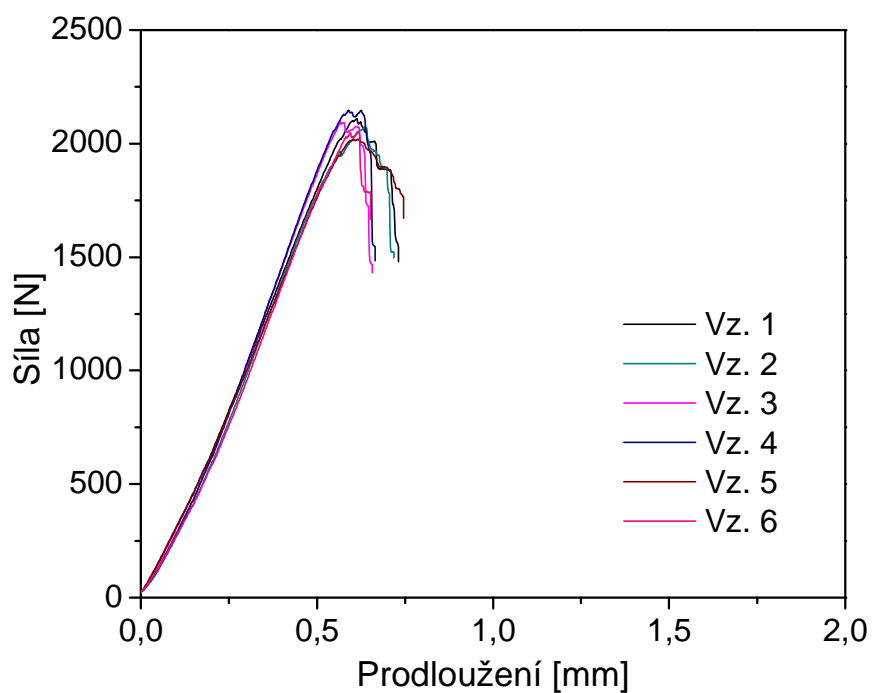
V návaznosti na depozice s čistým pp-TVS byly v rámci aparatury A5 připraveny vrstvy s poměrem TVS/O<sub>2</sub> 1:1 a 2:1. Z předchozích experimentálních dat získaných pomocí ITS (viz. 4.3.3.4. a 4.3.3.5.) bylo předpokládáno zvýšení smykové pevnosti, a to u obou poměrů. Tento trend byl následně potvrzen, což shrnují Tab. 4.14 a Tab. 4.15.

Zvýšení smykové pevnosti u obou vzorků s různým poměrem TVS/O<sub>2</sub> koresponduje s očekávanými změnami v průbězích závislostí síly na prodloužení zobrazených na Obr. 4.47 a Obr. 4.48. U kompozitů s vrstvou deponovanou při poměru TVS/O<sub>2</sub> 1:1 (A5012) bylo dosaženo obdobné smykové pevnosti,  $(50 \pm 1)$  MPa, jako u kompozitů s vlákny s komerční úpravou,  $(50 \pm 3)$  MPa. U kompozitů s vrstvou deponovanou při poměru TVS/O<sub>2</sub> 2:1 (A5013) byla smyková pevnost,  $(56 \pm 2)$  MPa, zvýšena o 170 % (při porovnání s vlákny neupravenými) resp. o 12 % (při porovnání s vlákny upravenými komerčně). V obou případech je na křivkách závislosti síly na prodloužení patrná vysoká hodnota směrnice  $E^*$ ,  $(5500 \pm 200)$  MPa u A5012 a  $(5700 \pm 500)$  MPa u A5013, a úzká oblast selhání kompozitu při prodloužení cca 0,6–0,7 mm se strmým poklesem působící síly daným skokovou delaminací. Strmý pokles síly poukazuje na fakt, že byl na vlákna plazmatický polymer

nadeponován po celém jejich povrchu a nedocházelo k postupnému selhání ve smyku vlivem rozdílné adheze mezi vlákny a polymerní matricí v různých oblastech objemu kompozitního vzorku.

**Tab. 4.14:** SBS – mechanické vlastnosti kompozitů s plazmaticky upravenými vlákny – A5012.

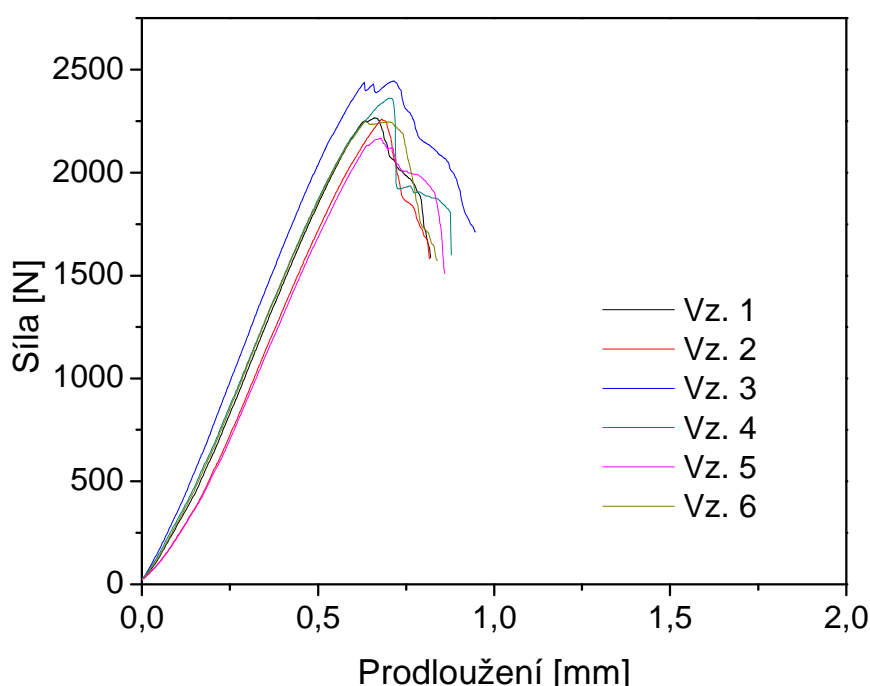
Číslo vzorku	$t$ [cm]	$B$ [cm]	$E^*$ [MPa]	$F_{max}$ [N]	$T$ [Mpa]
1	3,10	10,00	5800	2110	51
2	3,08	9,98	5700	2070	51
3	3,10	10,00	5600	2090	51
4	3,18	9,90	5400	2150	51
5	3,14	9,92	5600	2020	49
6	3,13	9,93	5200	2050	50
Průměr:	3,1	10,0	5500	2080	<b>50</b>
$\sigma$ :	0,0	0,0	200	40	<b>1</b>
$\sigma_r$ [%]:	1,2	0,4	3,5	2,2	<b>2,0</b>



**Obr. 4.47:** SBS – závislost síly na prodloužení: A5012.

**Tab. 4.15:** SBS – mechanické vlastnosti kompozitů s plazmaticky upravenými vlákny – A5013.

Číslo vzorku	$t$ [cm]	$B$ [cm]	$E^*$ [MPa]	$F_{max}$ [N]	$T$ [Mpa]
1	3,10	9,88	5700	2270	56
2	3,08	10,00	5200	2260	55
3	3,30	9,70	5700	2440	57
4	3,09	9,93	6100	2360	58
5	3,11	9,95	5100	2170	53
6	3,04	9,98	6300	2250	56
Průměr:	3,1	9,9	5700	2290	56
$\sigma$ :	0,1	0,1	500	100	2
$\sigma_r$ [%]:	2,9	1,1	8,3	4,3	3,4



**Obr. 4.48:** SBS – závislost síly na prodloužení: A5013.

#### 4.6.4. Komplexní porovnání smykové pevnosti vybraných kompozitních systémů

##### Vliv kyslíkové předúpravy

V rámci komplexního porovnání a zmapování vlivů na výslednou smykovou pevnost byla ověřována míra vlivu výkonu u kyslíkové předúpravy. Pro analýzu byly vybrány výkony 10 W (A5016), 20 W (A5015), 50 W (A5013) a 100 W (A5017). Z výsledků (viz. Tab. 4.16 a Obr. 4.49) je patrné, že pro nízké výkony,  $(50 \pm 1)$  MPa u 20 W a  $(51 \pm 2)$  MPa u 10 W, a výkon 100 W  $(51 \pm 1)$  MPa, je výsledná adheze a potažmo i smyková pevnost nižší než u výkonu 50 W  $(56 \pm 2)$  MPa. Vzhledem k nízké chybě měření lze poukázat na fakt, že u výkonu 50 W je aktivace povrchu optimální a lze tímto způsobem zvýšit smykovou pevnost o cca 5 %. Důvodem je zvýšení koncentrace kovalentních vazeb na rozhraní vlákno/mezivrstva zprostředkovaných kyslíkovými můstky. U výkonu 100 W byl předpokládán obdobný průběh, ale vzhledem k vysokému výkonu je možné, že dochází k mírnému naleptání povrchu vláken a snížením jejich mechanických vlastností, což by se projevilo snížením výsledné smykové pevnosti.

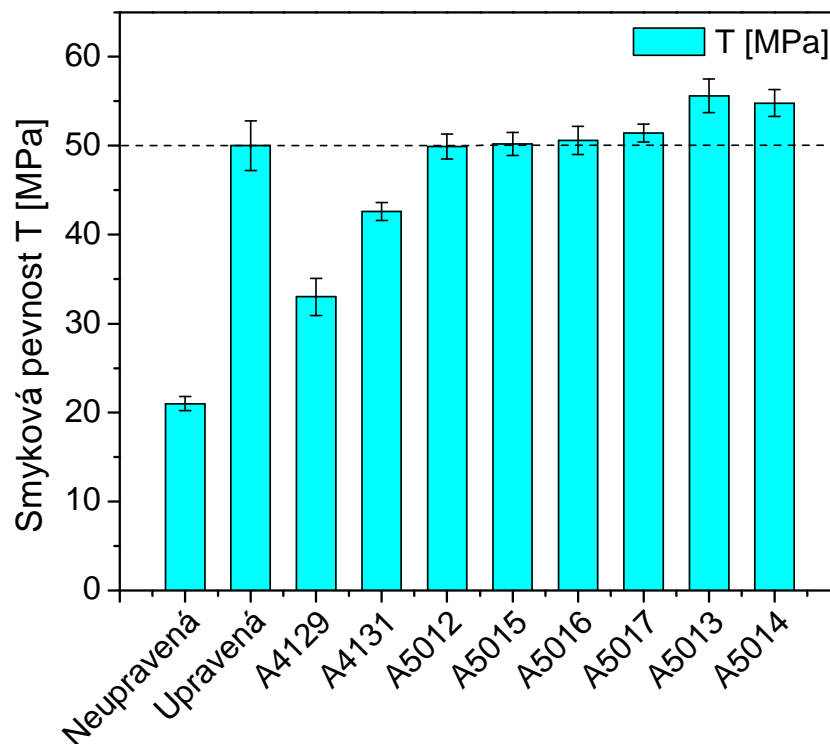
### Komplexní porovnání

Do komplexního porovnání byl zahrnut i kompozitní systém A5014, u kterého byl plazmový polymer s poměrem TVS/O<sub>2</sub> 2:1 deponován při pulzním režimu s poměrem pulzů 1:1 a efektivním výkonem 5 W. Vzhledem k předchozím výsledkům z měření ITS (viz. 4.3.3.5.) bylo předpokládáno, že k zachování vysoké smykové pevnosti postačí i kratší depoziční čas (200 s). Tento předpoklad byl potvrzen (v porovnání s depozicí A5013 s depozičním časem 343 s). Výsledná smyková pevnost byla stanovena jako  $(55 \pm 2)$  MPa.

Z uvedených skutečností je patrné, že jako optimální, ve vztahu k mechanické odezvě resp. hodnotě smykové pevnosti měřené pomocí testu krátkých trámečků, se jeví povrchové úpravy deponované při poměru TVS/O<sub>2</sub> 2:1 a výkonu při předúpravě 50 W. Velký potenciál mají i pulzní depozice. Tyto závěry velmi dobře korespondují i s výsledky smykové pevnosti na rozhraní získanými měřeními IFSS na souborech experimentálních vzorků připravených na aparatuře A2 (viz. 4.3.2.4., 4.3.3.4. a 4.3.3.5.).

**Tab. 4.16:** Smyková pevnost – komplexní porovnání vybraných úprav.

Typ vzorku	$T$ [Mpa]	$\sigma$ [MPa]	$\sigma_r$ [%]
Neupravená	21,0	1,0	3,7
Upravená	50,0	2,8	5,5
A4129	33,3	2,1	6,2
A4131	42,6	1,0	2,4
A5012	50,3	1,0	2,0
A5015	50,2	1,3	2,5
A5016	50,6	1,5	2,9
A5017	51,4	1,0	2,0
A5013	55,6	1,9	3,4
A5014	54,8	1,5	2,7



**Obr. 4.49:** Smyková pevnost – komplexní porovnání vybraných kompozitních vzorků.

## 5. ZÁVĚR

V dizertační práci byla zpracována problematika polymerních kompozitů na bázi polyesterové pryskyřice a skleněných vláken s povrchovou úpravou deponovanou za pomoci plazmochemické depozice z plynné fáze (PECVD). Tenké vrstvy deponované na povrch vláken byly použity jako kompozitní mezivrstvy s definovanými vlastnostmi a chemickým složením vycházejícím z primárního prekurzoru – tetravinylsilanu. Vlastnosti plazmaticky nanášeného pp-TVS byly kontrolovány depozičními podmínkami, zejména dodávaným výkonem a depozičním časem, a složením směsi reakčních plynů (TVS, O<sub>2</sub>, Ar). Jednotlivé depozice byly prováděny na různých zařízeních (A2, A4 a A5) s výkonovými zdroji o RF frekvenci schopnými provozu v kontinuálním a pulzním režimu. Depozicím předcházely předúpravy v O<sub>2</sub> nebo O<sub>2</sub>/Ar plazmatu určené k aktivaci a očištění povrchu vláken. Aparatura A2 sloužila ke komplexnímu základnímu výzkumu s možností přípravy malých sérií experimentálních vrstev pp-TVS, které byly využity pro povlakování malého objemu vláken vhodného pro přípravu laboratorních vzorků, na kterých byly prováděny analýzy vybraných fyzikálně-chemických, povrchových a mechanických vlastností. Kompozitní vzorky připravené za pomoci aparatury A2 byly využity pro měření smykové pevnosti na rozhraní pomocí speciálního testovacího zařízení ITS umístěného na pracovišti Composites Materials and Structures Center, Michigan State University, East Lansing, MI, USA. Aparatura A4 posloužila jako přechodový stupeň mezi laboratorní přípravou tenkých vrstev pp-TVS v rámci aparatury A2 a provozní jednotkou A5 schopnou povlakování vláken v dynamickém režimu a ve vysokých objemech. Vlákná povlakovaná v aparaturách A4 a A5 byla použita pro přípravu kompozitních vzorků pro testy krátkých trámečků stanovujících interlaminární smykovou pevnost vyvíjených kompozitních systémů. Vybrané vlastnosti tenkých vrstev pp-TVS deponovaných na křemíkové a skleněné substráty byly analyzovány pomocí metod FTIR, XPS, RBS, ERDA, spektroskopickou elipsometrií, AFM, nanoindentací, SEM, kontaktní profilometrií a měřením kontaktního úhlu. Výsledky analýz tenkých vrstev byly diskutovány z hlediska fyzikálně-chemických a mechanických vlastností ovlivňujících jejich funkčnost v kompozitním systému polyesterová matrice/skleněné vlákno s ohledem na jejich mechanickou odezvu při testech smykových vlastností.

V teoretické části je brán zřetel na charakterizaci složení, strukturu, vlastnosti a výrobu skleněných vláken s ohledem na jejich použití v polyesterových matricích. Pozornost je věnována taktéž plazmochemickým depozicím z plynné fáze a mechanismu procesu plazmové polymerace. Na uvedené postupy povrchových úprav skleněných vláken je navázáno charakterizací využitých analytických metod, pomocí kterých byly stanovovány vybrané chemické (XPS, RBS a ERDA, FTIR), fyzikální (spektroskopická elipsometrie, nanoindentace) a povrchové (AFM, profilometrie) vlastnosti.

V experimentální části je popsán souhrn využívaných materiálů a instrumentace a technologie povlakování pomocí aparatur A2, A4 a A5 společně s využívanými depozičními podmínkami. V rámci přípravy pp-TVS pomocí aparatury A2 byl využíván efektivní výkon od 0,1 W do 5 W při pulzních poměrech od 1:9 do 1:499. Při depozici byly využívány zejména čistý TVS a směsi TVS a O<sub>2</sub> s hmotnostním poměrem O<sub>2</sub> od 0,1 do 0,71 hm.% a hmotnostním průtokem TVS od 0,22 do 0,8 sccm. Jako předúprava bylo využíváno pulzního O<sub>2</sub> nebo O<sub>2</sub>/Ar plazmatu s poměrem pulzů 1:1 a efektivním výkonem 25 W. Aparatura A4 byla v první řadě charakterizována z pohledu využitelných depozičních podmínek, které by byly přenositelné i na provozní jednotku A5. Pro depozice byl využíván zejména kontinuální režim s výkony od 10 W do 100 W, předúprava O<sub>2</sub> plazmatem při výkonu 10 W, průtoky TVS v rozmezí 1,4–7 sccm a předdepoziční tlaky od 3,8 do 15 Pa. Aparatura A5 byla zkonstruována pro dynamický režim s kontinuálním povlakováním svazku vláken procházejícím přes dvě nezávislé komory, přičemž v první z nich probíhá předúprava O<sub>2</sub>

plazmatem (10 – 100 W), a ve druhé depozice plazmového polymeru. Aby mohlo být dosaženo nastavení vhodných depozičních podmínek stanovených pomocí aparatury A4, bylo využíváno kontinuálních výkonových režimů s výkonem od 10 do 60 W, a pulzních režimů s poměrem pulzů 1:1 a 1:4 s efektivním výkonem 2 a 5 W. U depozic s čistým TVS a TVS se směsí s O<sub>2</sub> byl použit průtok TVS 4 sccm. Složení směsi TVS/O<sub>2</sub> bylo stanoveno na základě jejich parciálních tlaků. Vhodné depoziční časy byly určeny podle elipsometrických a profilometrických dat. Na technologii depozic navazuje technologie laboratorní přípravy kompozitních vzorků pro testování smykové pevnosti na rozhraní (IFSS) pomocí ITS a příprava makrokompozitních vzorků pro testy krátkých trámečků prováděné pomocí Short Beam Shear testu.

Ve výsledkové části jsou diskutovány možnosti posouzení adheze mezi vláknem a matricí z hlediska vizuálního posouzení poškození kompozitu při jeho selhání ve smyku pomocí SEM, kdy je vysoká míra adheze charakteristická detekcí zbytků fragmentované matrice navázané na povrch skleněného vlákna. U chemického složení vrstev připravených pomocí aparatury A2 byl stanovován poměr C/Si poukazující na anorganicko/organický charakter pp-TVS vrstev. U čistého pp-TVS vzrůstá C/Si od 4 (0,1 W) do 8 (10 W) a je tedy významně ovlivněn vyšší mírou fragmentace monomeru při vyšších výkonech. U vrstev deponovaných při různém obsahu kyslíku zůstává přibližně konstantní (5,7) a výrazněji se mění pouze poměr C/O, který klesá od nulové hladiny u čistého TVS po hodnotu 8,1 u směsi s obsahem kyslíku 0,71. Z hlediska FTIR analýzy je významná koncentrace vinylových skupin, které umožňují vznik kovalentních vazeb s polymerní matricí. Se zvyšujícím se výkonem jejich koncentrace klesá. Vliv koncentrace kyslíku na koncentraci vinylových skupin ve směsi je nepatrný, přičemž s jeho rostoucím obsahem byly v polymerní síti identifikovány skupiny Si-O-C a Si-O-Si, které zprostředkovávají zvýšení koncentrace kovalentních vazeb mezi skleněným substrátem a vrstvou pp-TVS/O<sub>2</sub>. Vysoké podíly kyslíku ve směsi (0,71) však vedou ke vzniku hydroxylových a karbonylových skupin narušující polymerní síť, což v konečném důsledku vede ke snížení mechanických vlastností dokázaných analýzou modulu pružnosti (pokles z 19 na 12 MPa) a tvrdosti (pokles ze 3,0 na 1,2 GPa). Z tohoto hlediska se ukázalo, že se ideální hmotnostní zastoupení kyslíku pohybuje v rozmezí 0,33 – 0,46; což bylo prokázáno nejvyššími hodnoty kritické síly při scratch testu. Z hlediska volné povrchové energie je zvyšující se obsah kyslíku pozitivně reflektován jejím zvýšením (47 mJ·m<sup>-2</sup> pro obsah kyslíku 0,46 a 57 mJ·m<sup>-2</sup> pro obsah kyslíku 0,71) vedoucím k dobrému smáčení povrchu polyesterovou pryskyřicí. U vrstev z čistého pp-TVS deponovaných v pulzním módu bylo prokázáno, že vzrůstající výkon (od 0,1 do 10 W) téměř trojnásobně vylepšuje hodnotu kritické síly, při které dochází k delaminaci při scratch testu. Vzniká tak více zesíťovaná struktura, což dokazuje měření modulu pružnosti (nárůst z 9,4 GPa na 23 GPa) a tvrdosti (nárůst z 0,9 GPa na 3,9 GPa). Tento trend však v konečném důsledku vede ke snížení koncentrace vinylových skupin a snížení flexibility polymerní sítě deponovaných vrstev, což u nejvyšších výkonů omezuje jejich použití jako kompozitních mezivrstev. Zvyšující se výkon (od 0,1 do 10 W) vede také ke zvýšení RMS drsnosti pp-TVS vrstev z 2,0 nm na 5,8 nm, což příznivě ovlivňuje efekt mechanického spojení. Na základě těchto poznatků byly připraveny 3 série vzorků kompozitních vzorků pro měření IFSS s mezivrstvami na bázi čistého TVS a různých poměrů TVS/O<sub>2</sub>. V rámci mikroindentační analýzy byl stanovován vliv tloušťky mezivrstvy, efektivního výkonu a obsahu kyslíku ve směsi na mechanickou odezvu kompozitu měřenou pomocí IFSS. U vzorků s čistou pp-TVS byl prokázán nejvyšší nárůst IFSS oproti kompozitům s vlákny s komerční úpravou (103 ± 11) MPa u vrstev s tloušťkou mezivrstvy 5 μm (136 ± 13) MPa. Vzhledem k významnému podílu objemu vláken je však IFSS mírně nadhodnocena. Objektivně lze tedy IFSS porovnat s úpravou o tloušťce 1000 nm (130 ± 15) MPa s obdobným objemovým podílem vláken deponovanou při ef. výkonu 5 W a vykazující zvýšení IFSS o 26 %. Vyšší efektivní výkon koresponduje



s vyšším modulem pružnosti mezivrstvy, vyšší adhezí vrstvy na plošném skleněném substrátu, zvýšené RMS drsnosti, zvýšené smáčivosti a snížené koncentraci vinylových skupin na rozhraní mezivrstva/matrice. U kompozitních vzorků s mezivrstvami tvořenými plazmovým polymerem na bázi pp-TVS/O<sub>2</sub> byla při ef. výkonu 2,5 W nejvyšší hodnota IFSS,  $(136 \pm 14)$  MPa, zaznamenána u vzorku s tloušťkou mezivrstvy 1000 nm a obsahem kyslíku ve směsi 0,33; což odpovídá 32 % nárůstu oproti komerční úpravě. Experimentální série vzorků a obsahem kyslíku ve směsi 0,33 a tloušťkou mezivrstvy 1000 nm připravená při ef. výkonu 5 W vykazovala u vzorku s podepozičním zaváděním par TVS 36 % nárůst. I když byla u obsahu kyslíku 0,71 detekována nejvyšší hodnota volné povrchové energie ( $57 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$ ), nebyl v případě IFSS potvrzen nárůst adheze, ale naopak její snížení. Můžeme tedy předpokládat, že je IFSS u GF/polyesterového kompozitu určena selháním mezifáze na rozhraní vlákno/mezivrstva. Pokud je selhání mezifáze kontrolováno smykovou pevností na rozhraní vlákno/mezivrstva, platí na základě modelové simulace pro mezivrstvy s relativně nízkým modulem pružnosti ( $< 20 \text{ GPa}$ ) a tloušťkou ( $< 1 \mu\text{m}$ ) předpoklad:  $\vartheta_{\text{fi}} < \vartheta_{\text{f}} < \vartheta_{\text{im}} > \vartheta_{\text{m}}$ .

V rámci příprav depozic prováděných na aparaturách A4 a A5 byl charakterizován základní rozsah vhodných depozičních podmínek, především s ohledem na primární depoziční podmínky v kontinuálním režimu. Využit byl dodávaný výkon v rozsahu 10 až 60 W, tlak zaváděného TVS v rozsahu 3,8 až 15 Pa a průtok TVS v rozmezí 1,4 až 4 sccm. Primární charakterizace fyzikálně-chemických vlastností byla analyzována pomocí FTIR, kdy byla prokázána nejvyšší koncentrace vinylových skupin u nejnižšího výkonu 10 W. Jejich úbytek opět koresponduje se zvyšujícím se výkonem. Nárůst modulu pružnosti (9 – 12 GPa) a tvrdosti (1 – 2 GPa) je spojen zejména s rostoucím výkonem a na tlaku téměř nezávisí. Obdobně byla vyhodnocena hodnota indexu lomu a extinkčního koeficientu. Vzhledem k tomu, že se modul pružnosti vrstev pro všechny kontinuální výkony nachází v relativně úzkém intervalu mezi hodnotami modulu pružnosti polymerní matrice (4 GPa) a skleněných vláken (80 GPa), je z hlediska zkoumaných mechanických vlastností vliv výkonu téměř zanedbatelný. Díky tomu se lze zaměřit především na optimalizaci depozičních rychlostí a adhezi. Významněji se projevilo pouze stanovení RMS drsnosti u pp-TVS/O<sub>2</sub> vrstvy (1  $\mu\text{m}$ , 10 W), která vykazuje oproti čistému pp-TVS (1  $\mu\text{m}$ , 10 W, 1,8 nm) téměř trojnásobnou drsnost povrchu (4,7 nm) korespondující s příspěvkem k adhezii v rámci mechanické vazby. Mechanická odezva byla určena pomocí testu krátkých trámečků a výsledná interlaminární smyková pevnost porovnána s neupravenými,  $(21 \pm 1)$  MPa, a komerčně upravenými vlákny,  $(50 \pm 3)$  MPa. Do porovnání jednotlivých sérií kompozitních vzorků byly zahrnuty i série s různým obsahem kyslíku v depoziční směsi. Nejvýznamnější nárůst smykové pevnosti se projevil u směsi s poměrem TVS/O<sub>2</sub> 2:1 deponované při kontinuálním výkonu 10 W  $(56 \pm 2)$  MPa, což odpovídá 12 % nárůstu ve srovnání s komerční úpravou.

Plazmochemická depozice z plynné fáze se ukázala jako perspektivní nástroj k přípravě definovaných pp-TVS vrstev využitelných jako mezivrstvy v kompozitním systému skleněné vlákno/polyesterová matrice. V součinnosti s vhodnými charakterizačními technikami lze pomocí nastavení depozičních podmínek efektivně kontrolovat jejich fyzikálně-chemické vlastnosti korespondující s mechanickou odezvou výsledného kompozitu. Nezbytnou součástí je také mapování celé oblasti kompozitní mezifáze, což v konečném důsledku umožňuje efektivní přípravu velmi pokročilých a přesně definovaných tenkých vrstev reflektujících neustále se zvyšující požadavky na mechanickou a chemickou odolnost nově vznikajících kompozitních materiálů s řízenou mezifází.

## 6. LITERATURA

- [1] HULL, D. and T. W. CLYNE. An introduction to composite materials. Cambridge: Cambridge University Press, 1996, 2nd ed., 326 p. ISBN 0-521-38855-4.
- [2] ŠESTÁK, J., Z. STRNAD, A. TRÍSKA a kol. *Speciální technologie a materiály*. Academia, 1993, 688 str. ISBN 978-8020-00148-1.
- [3] DWIGHT, D. W. Glass fiber reinforcements. *Comprehensive Composite Materials* (Ed. A. Kelly, C Zweben). Amsterdam: Elsevier, 2000, Vol. 1, pp. 231 – 261. ISBN 0-080437192.
- [4] MIRACLE, D. B. and S. L. DONALDSON. *ASM Handbook*. USA:ASM International, 2001, Vol. 21. ISBN 0-87170-703-9.
- [5] HARPER, CH. A. *Handbook of Plastics, Elastomers, & Composites*. New York: McGraw-Hill, 1996, 3rd ed., 848 p. ISBN 978-0070266933.
- [6] ROSSI, F. and G. WILLIAMS. in ‘*Proceeding of the 28<sup>th</sup> AVK Conference*’, Baden-Baden, Germany, 1997, pp. 1–10.
- [7] HARTMAN, D. R., M. E. GREENWOOD and D. M. MILLER. *Owens-Corning Pub. No. 1-PL-19025-A*, 1996.
- [8] FEUSTON, X. P. and S. H. GAROFALINI. *J. Appl. Phys.* 1990, Vol. 68, pp. 4830–4836.
- [9] KIM, J. K. and Y. W. MAI. *Engineered interface in fiber reinforced composites*. Amsterdam: Elsevier, 1998, 1<sup>st</sup> ed., 401 p. ISBN 0-08-042695-6.
- [10] CECH, V. New Progress in Composite Interphases: A Use of Plasma Technologies. *Proc. FRC 2000*. Newcastle: Woodhead Publ., 2000, p. 246-252. ISBN 1-85573-550-4.
- [11] SHARPE, L. H. Interfaces, interphases and adhesion: a perspective. *Proc. NATO ASI The Interfacial Interactions in Polymeric Composites* (Ed. G. Akovali). Antalya/Kemer, Kluwer Academic Publ., 1993, pp. 1 – 20.
- [12] CECH, V., E. PALESCH and J. LUKES. The glass fiber-polymer matrix interface/interphase characterized by nanoscale imaging techniques. *Compos. Sci. Technol.* 2013, Vol. 83, pp. 22 – 26.
- [13] DRZAL, L. T., M. J. RICH and P. F. LLOYD. Adhesion of Graphite Fibers to Epoxy Matrices: I. The Role of Fiber Surface Treatment. *The Journal of Adhesion*. 1983, Vol. 16, pp. 1–30.
- [14] JESSON, D. A. and J. F. WATTS. The interface and interphase in polymer matrix composites: Effect on mechanical properties and methods for identification. *Polymer Rev.* 2012, Vol. 52, pp. 321 – 354.
- [15] BRODOWSKI, H. M., W. JENSCHKE and E. MADER. Characterization of interphase properties: Microfatigue of single fiber model composites. *Compos. Part A*. 2010, Vol. 41, pp. 1579 – 1586.
- [16] MADER, E., E. MOOS and J. KARGER-KOCSIS. Role of film formers in glass fibre reinforced polypropylene – new insights and relation to mechanical properties. *J Compos.: Part A*. 2001, Vol. 32 (5), pp. 631 – 639.
- [17] HUGHES, J. D. H. The carbon fiber/epoxy interface – A review. *Compos. Sci. Technol.* 1991, Vol. 41, pp. 31–45.
- [18] YAO, Y., S. CHEN and P. CHEN. The effect of graded interphase on the mechanism of stress transfer in a fiber-reinforced composite. *Mechanics of Materials*. 2013, Vol. 58, pp. 35 – 54.
- [19] KIM, J. K. and Y. W. MAI. High strength, high fracture toughness fiber composites with interface controle – a review. *Compos. Sci. Technol.* 1991, Vol. 41, pp. 333 – 378.

- [20] KIM, J. K. and Y. W. MAI. Interfaces in composites. *Structure and Properties of Fibre Composites* (Ed. T. W. Chou). VCH Publishers, 1993, Vol. 13, p. 239 – 289.
- [21] ČECH, V. Řízená mezifáze v dlouhovláknových polymerních kompozitech. *Vyztužené plasty*. Karlovy Vary, 1999, str. 98-105.
- [22] PEEBLES, L. H. *Carbon fibers*. Philadelphia: CRC Press, 1994, 1st ed., 224 p. ISBN 978-0849324505.
- [23] ČECH, V., R. PRIKRYL, R. BALKOVA, J. VANEK and A. GRÝCOVA. The influence of surface modifications of glass on glass fiber/polyester interphase properties. *J. Adhesion Sci. Technol.* 2003, Vol. 17, pp. 1299-1320.
- [24] GURNETT, D. A. and A. BHATTACHARJEE. *Introduction to Plasma Physics: With Space and Laboratory Applications*. Cambridge: Cambridge University Press, 2005, 452 p. ISBN 0-521-36483-3.
- [25] SCHERER, K., H. FICHTNER, B. HEBER and U. MALL. *Space Weather: The Physics Behind a Slogan*. Berlin Heidelberg: Springer, 2005, 298 p. ISBN 3540229078.
- [26] INAGAKI, N. *Plasma Surface Modification and Plasma Polymerization*. Lancaster: Technomic Publishing Company, 1996, 265 p. ISBN 1-56676-337-1.
- [27] LI, R. L., L. YE and Y. W. MAI. Application of plasma technologies in fibre-reinforced polymer composites. *Compos. Part A*. 1997, Vol. 28, pp. 73-86.
- [28] BELLAN, P. M. *Fundamentals of Plasma Physics*. Cambridge: Cambridge University Press, 2008, 630 p. ISBN-13: 978-0521528009.
- [29] YASUDA, H. *Plasma polymerization*. Academic Press, Inc., New York, 1985. ISBN 0-12-768760-2.
- [30] CHEN, F. F. *Introduction to Plasma Physics and Controlled Fusion. Plasma Physics*. New York: Springer, 1984, Vol. 1, 421 p. ISBN-10: 0306413329.
- [31] DINKLAGE, A., T. KLINGER, G. MARX and L. SCHWEIKHARD. *Plasma Physics: Confinement, Transport and Collective Effects*. Berlin: Springer, 2005, 496 p. ISBN-10 3-540-25274-6.
- [32] BIEDERMAN, H. *Plasma Polymer Films*. London: Imperial College Press, 2004, 386 p. ISBN 1-86094-467-1.
- [33] ROSSNAGEL, S.M., J. J. CUOMO and W. D. WESTWOOD. *Handbook of Plasma Processing Technology: Fundamentals, Etching, Deposition, and Surface Interactions*. New Jersey: Noyes Publications, 1990, 523 p. ISBN: 0-8155-1220-1.
- [34] LIEBERMAN, M. A. and A. J. LICHTENBERG. *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing*. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2005, 730 p. ISBN 0-471-72001-1.
- [35] BRAITHWAITE, N. St. J. Introduction to gas discharges. *Plasma Sources Sci. Technol.* 2000, Vol. 9, pp. 517–527.
- [36] BIEDERMAN, H. and Y. OSADA. *Plasma Polymerization Processes*. Amsterdam: Elsevier, 1992, 210 p. ISBN 0-444-88724-5.
- [37] YASUDA, H. *Plasma Polymerization*. London: Academic Press, Inc., 1985, 432 p. ISBN 0-12-768760-2.
- [38] YASUDA, H. and C. R. WANG. Plasma polymerization investigated by the substrate temperature dependence. *Journal of Polymer Science: Part A*. 1985, Vol. 23, pp. 87-106.
- [39] YASUDA, H. and T. HIROTSU. *Journal of Polymer Science*. 1973, Vol. 16, pp. 743-759.
- [40] TILLIE, M. N., T. M. LAM and J. F. GERARD. Insertion of an interphase synthesised from a functionalized silicone into glass-fibre/epoxy composites. *Compos. Sci. and Technol.* 1998, Vol. 58, pp. 659-663.

- [41] HEARLE, J. W. S. *High-performance fibres*. Woodhead Publishing Ltd, 2001, 329 p. ISBN 1-85573-539-3.
- [42] PLUDDERMAN, E. P. *Silane Coupling Agents*. New York: Plenum press, 1991, 2nd ed., ISBN 0-306-43473-3.
- [43] MARSDEN, J. G. *Handbook of adhesives* (Ed. I. Skeist). New York: Chapman and Hall, 1990, 3rd ed. ISBN 978-1-4612-8019-4.
- [44] ZUSMAN, R. *Journal of Biochemical and Biophysical Methods*. 2001, Vol. 49, pp. 175 – 187.
- [45] CECH, V., J. STUDYNKA, F. JANOS and V. PERINA. Influence of oxygen on the chemical structure of plasma polymer films deposited from a mixture of tetravinylsilane and oxygen gas. *Plasma Processes and Polymers*. 2007, Vol. 4, pp. S776–S780.
- [46] STUDYNKA, J., V. CECH. Aging of silicon-based dielectric coatings deposited by plasma polymerization. *Thin Solid Films*. 2011, Vol. 519, pp. 2168–2171.
- [47] AMBROSONE, G., U. COSCIA, S. LETTIERI, P. MADDALENA, C. MINRINI, S. FERRERO, A. PATELL and V. RIGATO. Deposition of microcrystalline silicon – carbon films by PECVD. *Thin Solid Films*. 2004, Vols. 451–452, pp. 274–279.
- [48] TAKAI, M., T. NISHIMOTO, M. KONDO and A. MATSUDA. Chemical-reaction dependence of plasma parameter in reactive silane plasma. *Science and Technology of Advanced Materials*. 2001, Vol. 2, pp. 495–503.
- [49] HAMMAD, A., E. AMANATIDES, D. MATARAS and D. RAPAKOULIAS. PECVD of hydrogenated silicon thin films from  $\text{SiH}_4 + \text{H}_2 + \text{Si}_2\text{H}_6$  mixtures. *Thin Solid Films*. 2004, Vols. 451–452, pp. 255–258.
- [50] SOUM-GLAUDE, A., L. THOMAS, P. SEGUR and M. C. BORDAGE. Argon/tetramethylsilane PECVD: From process diagnostic and modeling to a Si:C:H hard coating composition. *Diamond & Related Materials*. 2007, Vol. 16, pp. 1259–1263.
- [51] THOMAS, L., L. MAILLE, J. M. BADIE and M. DUCARROIR. Microwave plasma chemical vapour deposition of tetramethylsilane: correlations between optical emission spectroscopy and film characteristics. *Surface and Coatings Technology*. 2001, Vol. 142, pp. 314–320.
- [52] BABA, K., R. HATADA, S. FLEGE and W. ENSINGER. Deposition of silicon-containing diamond-like carbon films by plasma-enhanced chemical vapour deposition. *Surface & Coatings Technology*. 2009, Vol. 203, pp. 2747–2750.
- [53] CHIU, H.-T. and J.-S. HSU. Low pressure chemical vapor deposition of silicon carbide thin films from hexamethyldisilane. *Thin Solid Films*. 1994, Vol. 252, pp. 13–18.
- [54] ANMA, H., Y. YOSHIMOTO, M. WARASHINA and Y. HATANAKA. Low temperature deposition of SiC thin films on polymer surface by plasma CVD. *Applied Surface Science*. 2001, Vols. 175–176, pp. 484–489.
- [55] KIM, Y.S., J. H. LEE, T.T.T. PHAM, J. T. LIM and G. Y. YEOM. Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition of  $\text{SiO}_2$  Thin Films at Atmospheric Pressure by Using HMDS/ $\text{Ar}/\text{O}_2$ . *Journal of the Korean Physical Society*. 2008, Vol. 53, pp. 892–896.
- [56] KUROSAWA, S., H. AIZAWA, J. MIYAKE, M. YOSHIMOTO, J. HILBORN and Z. A. TALIB. Detection of deposition rate of plasma-polymerized silicon-containing films by quartz crystal microbalance. *Thin Solid Films*. 2002, Vol. 407, pp. 1–6.
- [57] STUDYNKA J., B. CECHALOVA and V. CECH. Functional multilayer coatings of tetravinylsilane. *Surface & Coatings Technology*. 2008, Vol. 202, pp. 5505–5507.
- [58] CECH, V., J. STUDYNKA, N. CONTE and V. PERINA. Physico-chemical properties of plasma-polymerized tetravinylsilane. *Surface & Coatings Technology*. 2007, Vol. 201, pp. 5512–5517.

- [59] CECH, V., S. LICHOVNIKOVA, R. TRIVEDI, V. PERINA, J. ZEMEK, P. MIKULIK and O. CAHA. Plasma polymer films of tetravinylsilane modified by UV irradiation. *Surface & Coatings Technology*. 2010, Vol. 205, pp. S177–S181.
- [60] AKOVALI, G., Z. M. O RZAEV and D. G. MAMEDOV. Plasma surface modification of polyethylene with organosilicon and organotin monomers. *European Polymer Journal*. 1996, Vol. 32, pp. 375–383.
- [61] CECH, V., J. STUDYNKA, B. CECHALOVA, J. MISTRIK and J. ZEMEK. Correlation between mechanical, optical and chemical properties of thin films deposited by PECVD. *Surface & Coatings Technology*. 2008, Vol. 202, pp. 5572–5575.
- [62] KWAK, S.-K., K.-H. JEONG and S.-W. RHEE. Nanocomposite low-k SiCOH films by direct PECVD using vinyltrimethylsilane. *Journal of the Electrochemical Society*. 2004, Vol. 151, pp. F11–F16.
- [63] YAMAOKA, K., Y. YOSHIKAWA, H. KATO, D. TSUKIYAMA, Y. TERAII and Y. FUJIWARA. Room-temperature plasma-enhanced chemical vapor deposition of SiOCH films using tetraethoxysilane. *Physica B: Condensed Matter*. 2006, Vols. 376–377, pp. 399–402.
- [64] LO, C.-H., W. S. HUNG, S.-H. HUANG, M. DE GUZMAN, V. ROUESSAC, K.-R. LEE and J.-Y. LAI. Plasma deposition of tetraethoxysilane on polycarbonate membrane for pervaporation of tetrafluoropropanol aqueous solution. *Journal of Membrane Science*. 2009, Vol. 329, pp. 138–145.
- [65] GOGHERO, D., A. GOULELT and J. P. LANDESMAN. Structural and electrical properties of SiO<sub>2</sub> films deposited on Si substrates from tetraethoxysilane/oxygen plasmas. *Solid-State Electronics*. 2005, Vol. 49, pp. 369–376.
- [66] YANG, C.S., Y. H. YU, K.-M. LEE and C. K. CHOI. Investigation of low dielectric carbon-doped silicon oxide films prepared by PECVD using methyltrimethoxysilane precursor. *Thin Solid Films*. 2006, Vols. 506–507, pp. 50–54.
- [67] YANG, C.S. and C. K. CHOI. Mechanical property of the low dielectric carbon doped silicon oxide thin film grown from MTMS/O<sub>2</sub> source. *Current Applied Physics*. 2006, Vol. 6, pp. 243–247.
- [68] YANG, C.S., M. KANNAN and C. K. CHOI. Studies on the low dielectric SiOC(–H) thin films deposited using MTMS and oxygen as precursors by UV source assisted PECVD. *Surface & Coatings Technology*. 2005, Vol. 200, pp. 1624–1628.
- [69] SHARMA, A.K. and H. YASUDA. Plasma polymerization of tetramethyldisiloxane by a magnetron glow discharge. *Thin Solid Films*. 1983, Vol. 110, pp. 171–184.
- [70] MUIR, B.W., H. THISSEN, G. P. SIMON, P. J. MURPHY and H. J. GRIESSER. Factors affecting the adhesion of microwave plasma deposited siloxane films on polycarbonate. *Thin Solid Films*. 2006, Vol. 500, pp. 34–40.
- [71] PECHEUR, A., J. L. AUTRAN, J. P. LAZARRI and P. PINARD. Properties of SiO<sub>2</sub> films deposited on silicon at low temperatures by plasma enhanced decomposition hexamethyldisilazane. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1999, Vol. 245, pp. 20–26.
- [72] KAFROUNI, W., V. ROUESSAC, A. JULBE and J. DURAND. Synthesis of PECVD a-SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:H membranes as molecular sieves for small gas separation. *Journal of Membrane Science*. 2009, Vol. 329, pp. 130–137.
- [73] DA SILVA, M.L.P., I. H. TAN, A. P. NASCIMENTO FILHO, E. GALEAZZO and D.P. JESUS. Use of plasma polymerized highly hydrophobic hexamethyldisilazane (HMDS) films for sensor development. *Sensors and Actuators B*. 2003, Vol. 91, pp. 362–369.
- [74] MORENT, R., N. DE GEYTER, S. V. VLIERBERGHE, P. DUBRUEL, C. LEYS, L. GENGEMBRE, E. SCHACHT and E. PAYEN. Deposition of HMDSO-based

- coatings on PET substrates using an atmospheric pressure dielectric barrier discharge. *Progress in Organic Coatings*. 2009, Vol. 64, pp. 304–310.
- [75] ZAJICKOVA, L., V. BURSIKOVA, D. FRANTA, A. BOUSQUET, A. GRANIER, A. GOULLET and J. BURSIK. Comparative Study of Films Deposited from HMDSO/O<sub>2</sub> in Continuous Wave and Pulsed rf Discharges. *Plasma Processes and Polymers*. 2007, Vol. 4, pp. S287–S293.
- [76] ZANINI, S., C. RICHARDI, M. ORLANDI, P. ESENA, M. TONTINI, M. MILANI and V. CASSIO. Surface properties of HMDSO plasma treated polyethylene terephthalate. *Surface & Coatings Technology*. 2005, Vol. 200, pp. 953–957.
- [77] HEATH, J. P. *Dictionary of microscopy*. Chichester, 2005. ISBN 978-0-470-01199-7.
- [78] OHRING, M. *Materials Science of Thin Films. Deposition and Structure*. Department of Materials Science and Engineering, Steven Institute of Technology, Hoboken, New Jersey: Academic Press, 2002. ISBN 0-12-524975-6.
- [79] VŮJTEK, M., R. KUBÍNEK a M. MAŠLÁŇ. *Nanoskopie*. Universita Palackého v Olomouci, 2012. ISBN 978-80-244-3102-4.
- [80] BUBERT, H. and H. JENETT. *Surface and Thin Film Analysis. A Compendium of Principles, Instrumentation and Applications*. Wiley-WCH, Weinheim, 2002. ISBN 3-527-30458-4.
- [81] WATTS, J.F. and J. WOLSTENHOLME. *An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES*. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2003. ISBN: 0-470-84712-3.
- [82] TOLSTOY, V.P., I. V. CHERNYSHOVA and V. A. SKRYSHEVSKY. *Handbook of Infrared Spectroscopy of Ultrathin Films*. New Jersey: John Wiley & Sons, 2003. ISBN 0-471-35404-X.
- [83] STUART, B.H. *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. Chichester: John Wiley & Sons, 2004. ISBN: 0-470-85427-8.
- [84] FUJIWARA, H. *Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications*. Chichester: Wiley, 2007. ISBN: 978-0-470-01608-4.
- [85] FISCHER-CRIPPS, A.C. *Nanoindentation*. New York: Springer, 2004. ISBN 978-1-4757-5943-3.
- [86] FISCHER-CRIPPS, A.C. *The IBIS Handbook of Nanoindentation*. Fischer-Cripps Laboratories Pty Ltd., Forestville, 2005. ISBN 0-9585525-4-1.
- [87] MIRONOV, V.L. *Fundamentals of Scanning Probe Microscopy*. Nizhniy Novgorod: The Russian academy of sciences institute for physics of microstructures, 2004.
- [88] The interfacial testing system (ITS). The Dow Chemical Company, Freeport, Texas.
- [89] WAGNER, H. D. and A. LUSTIGER. Effect of water on the mechanical adhesion of the glass/epoxy interface. *Composites*. 1994, Vol. 25, pp. 613-616.
- [90] CHAUDHRY, T. M., H. HO, L. T. DRZAL, M. HARRIS and R. M LAINE. Silicon oxycarbide coatings on graphite fibers. Part II. Adhesion, processing, and interfacial properties. *Mater. Sci. Eng.* 1995, Vol. A195, pp. 237-249.
- [91] DRZAL, T. L., P. J.HERRERA-FRANCO and H. HO. Fiber–Matrix Interface Tests. *Comprehensive Composite Materials* (Kelly, A., Zweben C., ed.). Vol. 1. Amsterdam: Elsevier, 2000, pp. 71-111. ISBN 0-08-0429939.
- [92] ADAMS, D. F. Test methods for mechanical properties. *Comprehensive Composite Materials* (Kelly, A., Zuben, C., ed.). Vol. 1. Amsterdam: Elsevier, 2000, pp. 113-148. ISBN 0-08-0429939.
- [93] STOKES, R. J. and D. F. EVANS. *Fundamentals of Interfacial Engineering*. New York: J. Wiley, 1997, pp. 380-391. ISBN 0-471-18647-3.
- [94] *ITS procedural manual*. Composite Materials and Structures Center, East Lansing, Michigan, USA.

- [95] MANDEL, J. F., D. H. GRANDE, T.-H. TSIANG and F. J. McGARRY. Modified microdebonding test for direct in situ fiber/matrix bond strength determination in fiber composites. In *ASTM STP 893*, American Society for Testing and Materials, 1986, pp. 87-108.
- [96] CALDWELL, D. L., D. A. BABINGTON and C. F. JOHNSON. Interfacial bond strength determination in manufactured composites. In *Interfacial Phenomena in Composite Materials (F. R. Jones, ed.)*. Butterworth, 1989, pp. 42-52. ISBN 0-408-04875-1.
- [97] GRESZCZUK, L. B. Theoretical studies of the mechanics of the fiber-matrix interface in composites. In *ASTM STP 452*, American Society for Testing and Materials, 1969, pp. 42-58.
- [98] TSAI, H.-C., A. M. AROCHO, and L. W. GAUSE. Prediction of fiber-matrix interphase properties and their influence on interface stress, displacement and fracture toughness of composite material. *Mater. Sci. Eng.* 1990, Vol. A126, pp. 295-304.
- [99] Ho, H. and L. T. DRZAL. Evaluation of interfacial mechanical properties of fiber reinforced composites using the microindentation method. *Composites Part A*. 1996, Vol. 27, pp. 961-971.
- [100] *TriboScope User Manual*. Hysitron Inc., Minneapolis, Minnesota, USA, 2006.
- [101] CECH, V., A. KNOB, H.-A. HOSEIN, A. BABIK, P. LEPCIO, F. ONDREAS and L. T. DRZAL. Enhanced interfacial adhesion of glass fibers by tetravinylsilane plasma modification. *Composites Part A*. 2014, Vol. 58, pp. 84-89.
- [102] KNOB, A., A. BÁBÍK, V. ČECH and L. DRZAL. Posouzení adheze na rozhraní vlákno- matrice polymerních kompozitů s řízenou mezifází pomocí mikroindentačního testu. In *Polymerní kompozity 2013*. 2013. s. 1-6. ISBN 978-80-261-0213-7.
- [103] KNOB, A., V. ČECH, A. BÁBÍK, F. ONDREÁŠ, P. LEPCIO, H. HOSEIN and L. DRZAL. Plazmatická úprava povrchu skleněných vláken tetravinylsilanem za účelem zvýšení mezifázové adheze v polymerních kompozitech. *Polymerní kompozity 2015*. Ostrava: 2015, s. 153-161. ISBN 978-80-905224-2-8.
- [104] CECH, V., H.-A. HOSEIN, T. LASOTA and L. T. DRZAL. Mechanical properties of plasma-polymerized tetravinylsilane films. *Plasma Process Polym.* 2011, Vol. 8, pp. 138-146.
- [105] CECH, V., P. JANECEK, T. LASOTA and J. BURSA. A fiber-bundle pull-out test for surface-modified glass fibers in GF/polyester composite. *Compos Interfaces*. 2011, Vol. 18, pp. 309-322.
- [106] CECH, V., S. LICHOVNIKOVA, J. SOVA and J. STUDYNKA. Surface free energy of silicon-based plasma polymer films. In *Silanes and Other Coupling Agents (K. L. MITTAL, ed.)*. Leiden, 2009, Vol. 5, pp. 333-348. ISBN 978-9004165915.



## 7. SEZNAM ZKRATEK A SYMBOLŮ

AES	Spektroskopie Augerových elektronů
AFM	Mikroskopie atomárních sil
ASA	Oblast s chemicky aktivními skupinami ( <i>Active surface area</i> )
DSC	Diferenční skenovací kalorimetrie
ERDA	Detekce vyražených atomů ( <i>Elastic recoil detection</i> )
ESR	Elektronová spinová rezonance
FRC	Vlákný vyztužený kompozit
FTIR	Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací
GFRC	Skleněnými vlákny vyztužený kompozit
HTP	Vysokoteplotní plazma
IFSS	Smyková pevnost na rozhraní ( <i>Interfacial shear strength</i> , [MPa])
ITS	<i>Interfacial Testing System</i>
LFRC	Kompozit vyztužený dlouhými vlákny
LOI	Hmotnostní termická ztráta ( <i>Loss on ignition</i> )
LTP	Nízkoteplotní plazma
NLFEM	Nelineární model konečných prvků
NMR	Nukleární magnetická rezonance
NRA	Analýza nukleárních reakcí ( <i>Nuclear Reaction Analysis</i> )
OM	Optická mikroskopie
OWK	Metoda měření volné povrchové energie Owens-Wendt-Kaeble
PECVD	Plazmochemická depozice z plynné fáze
PSA	Analýzátor stavu polarizace
PSG	Generátor polarizace
RBS	Spektroskopie Rutherfordova zpětného rozptylu
RF	Rádiová frekvence (13,56 MHz)
SBS	<i>Short Beam Shear Test</i>
SEM	Skenování elektronová mikroskopie
SIMS	Hmotnostní spektrometrie sekundárních iontů
SPM	Skenovací sondová mikroskopie
TGA	Termogravimetrická analýza
UHMWPE	Polyethylen s ultravysokou molekulovou hmotností
UHV	Ultra vysoké vakuum
XRD	Rentgenová difrakční analýza
XPS	Rentgenová fotoelektronová spektroskopie

$\alpha$	[l·mol <sup>-1</sup> ·cm <sup>-1</sup> ]	Absorpční koeficient
$\gamma$	[J]	Povrchová energie
$\varepsilon$	[F·m <sup>-1</sup> ]	Relativní permitivita
$\theta$	[°]	Kontaktní úhel
$\lambda$	[nm]	Vlnová délka
$\lambda_D$	[m]	Debyeova stínící délka
$\nu$	[s <sup>-1</sup> ]	Frekvence
$\tilde{\nu}$	[cm <sup>-1</sup> ]	Vlnčet
$\tau$	[s]	Čas
$\omega$	[s <sup>-1</sup> ]	Úhlová frekvence, frekvence oscilace plazmatu
$A_c$	[m <sup>2</sup> ]	Kontaktní plocha hrotu
$B$	[T]	Magnetická indukce
$E$	[eV]	Energie záření

$E$	[GPa]	Modul pružnosti
$E^*$	[MPa]	Směrnice závislosti napětí na prodloužení
$E_b$	[eV]	Energie elektronové hladiny
$E_g$	[eV]	Energie zakázaného pásu
$F$	[mol·s <sup>-1</sup> ]	Rychlost zavádění monomeru
$F$	[sccm]	Průtok plynu
$f$	[Hz]	Frekvence
$h$	[J·s]	Planckova konstanta ( $6,63 \cdot 10^{-34}$ )
$h$	[m]	Posun, hloubka
$H$	[GPa]	Tvrlost
$k$	[J·K <sup>-1</sup> ]	Bolzmannova konstanta ( $1,38 \cdot 10^{-23}$ )
$M$	[g]	Atomová hmotnost
$M_r$	[g·mol <sup>-1</sup> ]	Relativní molekulová hmotnost
$P$	[N]	Normálová síla
$P_{ef}$	[W]	Efektivní výkon
$P_{max}$	[N]	Maximální síla
$T$	[K]	Teplota
$T$	[MPa]	Interlaminární smyková pevnost
$W$	[W]	Výkon

Některé jednotky uváděných veličin nejsou uvedeny v základním tvaru podle soustavy SI, ale dle využití v textu práce.

$\Delta$	Fázový rozdíl
$\vartheta_{fi}$	Smyková pevnost na rozhraní vlákno/mezivrstva
$\vartheta_i$	Pevnost mezivrstvy ve smyku
$\vartheta_{im}$	Smyková pevnost na rozhraní mezivrstva/matrice
$\vartheta_m$	Pevnost matrice ve smyku
$\nu$	Poissonův poměr
$\sigma$	Směrodatná odchylka
$\sigma_r$	Relativní směrodatná odchylka
$\Psi$	Amplitudový poměr
$k$	Extinkční koeficient
$K_M$	Kinematický faktor
$K_R$	Kinetický faktor
$K_S$	Kinetický faktor pro elastický rozptyl
$M^\bullet$	Radikál
$n$	Index lomu
$N_D$	Plazmový parametr
$R$	Reflektance
$T$	Transmitance
$U_{LD}$	Lennard-Jonesův potenciál
$w$	Hmotnostní podíl
$Z$	Atomové číslo

## 8. SEZNAM OBRÁZKŮ

### TEORETICKÁ ČÁST

<b>Obr. 2.1:</b> Idealizovaný model amorfnní struktury skla [3].....	11
<b>Obr. 2.2:</b> Závislost pevnosti v tahu jednotlivých vláken na pH prostředí [3] .....	12
<b>Obr. 2.3:</b> Schematická ilustrace mezifáze vláknového kompozitu, upraveno podle [22].....	14
<b>Obr. 2.4:</b> Smáčení tuhého tělesa kapalinou [23] .....	15
<b>Obr. 2.5:</b> Mezifázová vazba tvořená (a) molekulovou zapleteninou, (b) elektrostatickou interakcí, (c) interdifúzí, (d) chemickou vazbou, (e) chemickou reakcí se vznikem nové sloučeniny a (f) mechanickým spojením [9] .....	17
<b>Obr. 2.6:</b> Typické systémy využívané pro generaci plazmatu [26].....	20
<b>Obr. 2.7:</b> Fragmentace a rekombinace při plazmové polymeraci [26].....	21
<b>Obr. 2.8:</b> Základní bicyklický mechanismus plazmových polymerací [38]. .....	23
<b>Obr. 2.9:</b> Schéma depoziční rychlosti plazmového polymeru [39].....	24
<b>Obr. 2.10:</b> Zjednodušené schéma aplikace povrchové vrstvy na skleněná vlákna [3].....	25
<b>Obr. 2.11:</b> Idealizované zobrazení neuniformní distribuce komerční povrchové úpravy na povrchu svazku skleněných vláken [3].....	26
<b>Obr. 2.12:</b> Hydrolýza a polymerace organosilanů [41].....	27
<b>Obr. 2.13:</b> SEM – interakce primárních elektronů s preparátem [79].....	29
<b>Obr. 2.14:</b> Schematické znázornění XPS procesu zobrazující fotoionizaci atomu vlivem vyražení 1s elektronu [81]. .....	30
<b>Obr. 2.15:</b> Geometrie rozptylu a vyjádření energie dopadajícího a zpětně rozptýleného iontu $^4\text{He}^+$ (PtSi, hloubka 900 Å) [80].....	31
<b>Obr. 2.16:</b> FTIR – schéma Michelsonova interferometru [83]. .....	33
<b>Obr. 2.17:</b> Elipsometrické stanovení vybraných fyzikálních vlastností [84].....	35
<b>Obr. 2.18:</b> Analýza indentační křivky dle Olivera a Pharra [86]. .....	35
<b>Obr. 2.19:</b> AFM – Lennard-Jonesův potenciál [87].....	37
<b>Obr. 2.20:</b> Zjednodušené schéma AFM mikroskopu [87].....	38

### EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

<b>Obr. 3.1:</b> Schéma aparatury A2.....	42
<b>Obr. 3.2:</b> Aparatura A2, celkový pohled. ....	43
<b>Obr. 3.3:</b> Výbojový mód s indukčně vázaným plazmatem (aparatura A2).....	43
<b>Obr. 3.4:</b> Schéma aparatury A4.....	47
<b>Obr. 3.5:</b> Aparatura A4, celkový pohled. ....	48
<b>Obr. 3.6:</b> Výbojový mód s kapacitně vázaným plazmatem (aparatura A4). ....	48
<b>Obr. 3.7:</b> Schéma aparatury A5.....	52
<b>Obr. 3.8:</b> Příprava vzorků: (a) primární vzorek, (b) modifikovaný vzorek.....	56
<b>Obr. 3.9:</b> OM – nevhodně vyleštěný povrch příčného řezu svazkem, zvětšení 200×.....	58
<b>Obr. 3.10:</b> OM - nevhodně vyleštěný povrch příčného řezu svazkem, zvětšení 1000×. ....	59
<b>Obr. 3.11:</b> OM - vyleštěný povrch vzorku s testovatelnými vlákny, zvětšení 500×.....	59
<b>Obr. 3.12:</b> ITS, OM - průběh delaminace vlákna z polymerní matrice, zvětšení 2000×: (a) - stav před indentací, (b) – šířící se trhlinka. ....	60
<b>Obr. 3.13:</b> Objektív IFS s integrovaným indentorem zaostřený na povrch kompozitního vzorku [94]. ....	62
<b>Obr. 3.14:</b> ITS, OM - trhliny ovlivňující průběh testu, zvětšení 2000×: A – povrchový odštěpek, B – příčná trhlinka, C – trhlinka v místě dotyku vláken. ....	63
<b>Obr. 3.15:</b> OM – delaminace pp-TVS vrstvy (10 µm) způsobená vzdušnou vlhkostí a vnitřním pnutím, zvětšení 500×: (a) – povrch vzorku po vyleštění, (b) – povrch vzorku po 14 dnech stárnutí. ....	63

<b>Obr. 3.16:</b> Ideální rozložení vláken v kompozitu pro měření IFSS..	65
<b>Obr. 3.17:</b> Mikroindentační test – model konečných prvků [98].	66
<b>Obr. 3.18:</b> Schéma tříbodového zatěžování se znázorněním interlaminárního smykového porušení materiálu.	68

## VÝSLEDKOVÁ ČÁST

<b>Obr. 4.1:</b> SEM – kontaminace povrchu neupravených vláken.	71
<b>Obr. 4.2:</b> SEM – svazek neupravených vláken vytržených z polymerní matrice.	72
<b>Obr. 4.3:</b> SEM – plazmaticky upravený svazek vláken vytržený z polymerní matrice – nízká adheze.	73
<b>Obr. 4.4:</b> SEM – komerčně upravený svazek vláken vytržený z polymerní matrice.	73
<b>Obr. 4.5:</b> SEM – plazmaticky upravený svazek vláken vytržený z polymerní matrice – vysoká adheze.	74
<b>Obr. 4.6:</b> SEM – pp-TVS vrstva deponovaná na svazek skleněných vláken: (a) svazek s nadeponovanou vrstvou pp-TVS, (b) defekt povrchové vrstvy způsobený mechanickým namáháním.	75
<b>Obr. 4.7:</b> RBS – poměr C/Si pp-TVS vrstev deponovaných při různých efektivních výkonech [101].	77
<b>Obr. 4.8:</b> FTIR – chemické vlastnosti pp-TVS vrstev deponovaných při různém efektivním výkonu. Šipky znázorňují absorpční pásy korespondující s vinylovými vibracemi [101].	77
<b>Obr. 4.9:</b> Mechanické vlastnosti pp-TVS vrstev kontrolované pomocí efektivního výkonu: (a) adheze ke skleněnému substrátu charakterizovaná kritickou silou, (b) Modul pružnosti a tvrdost [101].	78
<b>Obr. 4.10:</b> Povrchové vlastnosti pp-TVS vrstev jako funkce efektivního výkonu: (a) RMS drsnost charakterizující povrchovou topografií, (b) volná povrchová energie a její složky dle metody Owens-Wendt-Kaelble [101].	79
<b>Obr. 4.11:</b> Smyková pevnost na rozhraní (IFSS) a objemový podíl vláken GF/polyesterových kompozitů s mezivrstvou na bázi pp-TVS – závislost efektivního výkonu při konstantní tloušťce mezivrstvy. Šipky označují IFSS u neupravených, komerčně upravených a kyslíkovým plazmatem upravených vláken [101].	81
<b>Obr. 4.12:</b> Smyková pevnost na rozhraní (IFSS) a objemový podíl vláken GF/polyesterových kompozitů s mezivrstvou na bázi pp-TVS/O <sub>2</sub> – závislost tloušťky mezivrstvy při konstantních depozičních podmínkách. Šipky označují IFSS u neupravených, komerčně upravených a kyslíkovým plazmatem upravených vláken [101].	82
<b>Obr. 4.13:</b> Chemické vlastnosti pp-TVS/O <sub>2</sub> vrstev: (a) koncentrace kyslíku a poměr C/O, (b) prvkové složení povrchu povlakovaných vláken stanovené pomocí XPS spekter.	83
<b>Obr. 4.14:</b> FTIR – spektra pp-TVS/O <sub>2</sub> vrstev.	84
<b>Obr. 4.15:</b> Mechanické vlastnosti pp-TVS/O <sub>2</sub> vrstev v závislosti na obsahu kyslíku: (a) Modul pružnosti a tvrdost, (b) adheze stanovená scratch testem.	85
<b>Obr. 4.16:</b> Oblast mezifáze GF/polyesterového kompozitu – mapování storage modulu a povrchové topografie.	86
<b>Obr. 4.17:</b> GF/polyesterový kompozit s mezivrstvou na bázi pp-TVS/O <sub>2</sub> – vliv tloušťky mezivrstvy na IFSS a objemový podíl vláken.	87
<b>Obr. 4.18:</b> GF/polyesterový kompozit s mezivrstvou na bázi pp-TVS/O <sub>2</sub> – závislost IFSS a objemového podílu vláken na obsahu kyslíku.	88
<b>Obr. 4.19:</b> Vliv obsahu kyslíku při depozici pp-TVS/O <sub>2</sub> (5 W) na IFSS.	89
<b>Obr. 4.20:</b> IFSS – experimentální série a duální vrstvy pp-TVS/O <sub>2</sub> (5 W).	91
<b>Obr. 4.21:</b> IFSS – komplexní přehled.	92

<b>Obr. 4.22:</b> Modelová simulace mikroindentačního testu pro GF/polyesterový kompozit při posunu indentoru do vzdálenosti 5,2 $\mu\text{m}$ využívající NLFEM: (a) distribuce smykového napětí podél rozhraní vlákno/mezivrstva pro různé moduly mezivrstvy, (b) distribuce smykového napětí pro neupravená vlákna napříč rozhraním vlákno/matrice v místě maximálního mezifázového napětí; šipka poukazuje na předpokládanou smykovou pevnost matrice. ....	93
<b>Obr. 4.23:</b> Modelová simulace mikroindentačního testu pro GF/polyesterový kompozit při posunu indentoru do vzdálenosti 5,2 $\mu\text{m}$ využívající NLFEM: (a) distribuce smykového napětí napříč mezifází pro různé moduly mezivrstvy s konst. tloušťkou 1,0 $\mu\text{m}$ , (b) distribuce smykového napětí napříč mezivrstvou s modulem pružnosti 10 GPa pro různé tloušťky mezivrstvy.....	94
<b>Obr. 4.24:</b> A4 – závislost objemu aparatury na natékání plynů. ....	95
<b>Obr. 4.25:</b> A4 – kalibrace průtoku TVS. ....	96
<b>Obr. 4.26:</b> A4 – tlakové rozdíly mezi komorami reaktoru: (a) 4 sccm TVS, (b) 4 sccm TVS + 4 sccm $\text{O}_2$ (1:1). ....	97
<b>Obr. 4.27:</b> Závislost tlaku v reaktoru při rozdílných průtocích TVS – kontinuální výboj. Počáteční tlak $p_{\text{off}} = 3,8 \text{ Pa}$ . ....	98
<b>Obr. 4.28:</b> Závislost tlaku v reaktoru na počátečním tlaku TVS – kontinuální výboj. Průtok TVS 1,4 sccm. ....	99
<b>Obr. 4.29:</b> Umístění vzorků v reaktoru (vstup pracovních plynů zprava). ....	100
<b>Obr. 4.30:</b> FTIR – porovnání spekter vybraných tenkých vrstev pp-TVS – aparatura A4. ....	101
<b>Obr. 4.31:</b> Výsledky nanoindentace s extrapolací k nulové hodnotě kontaktní hloubky. ....	102
<b>Obr. 4.32:</b> Závislost modulu pružnosti a tvrdosti na výkonu (a) a počátečním tlaku (b). ....	102
<b>Obr. 4.33:</b> Závislost indexu lomu a extinkčního koeficientu vybraných vrstev pp-TVS na vlnové délce. ....	103
<b>Obr. 4.34:</b> Topografická mapa pp-TVS filmu (10 W, 1 $\mu\text{m}$ ). ....	104
<b>Obr. 4.35:</b> Topografická mapa pp-TVS/ $\text{O}_2$ filmu (10 W, 1 $\mu\text{m}$ ). ....	104
<b>Obr. 4.36:</b> Depoziční rychlosti podél osy reaktoru při různém výkonu – 1,4 sccm TVS, počáteční tlak 3,8 Pa. ....	105
<b>Obr. 4.37:</b> Depoziční rychlosti ve středu reaktoru při různém počátečním tlaku – 1,4 sccm TVS, 10 W. ....	106
<b>Obr. 4.38:</b> Depoziční rychlosti ve středu reaktoru při různém výkonu – 4 sccm TVS, počáteční tlak 3,8 Pa. ....	107
<b>Obr. 4.39:</b> Depoziční rychlosti při různém tlaku – 4 sccm TVS, 10 W. ....	107
<b>Obr. 4.40:</b> Depoziční rychlosti při různém výkonu – 4 sccm TVS + 4 sccm $\text{O}_2$ . ....	108
<b>Obr. 4.41:</b> A5 – dep. rychlosti při různém výkonu a tlaku – pp-TVS. ....	110
<b>Obr. 4.42:</b> A5 – dep. rychlosti při různém výkonu a pulzním poměru – pp-TVS/ $\text{O}_2$ . ....	110
<b>Obr. 4.43:</b> SBS – závislost síly na prodloužení: neupravená vlákna. ....	112
<b>Obr. 4.44:</b> SBS – závislost síly na prodloužení: komerční úprava. ....	113
<b>Obr. 4.45:</b> SBS – závislost síly na prodloužení: A4129. ....	114
<b>Obr. 4.46:</b> SBS – závislost síly na prodloužení: A4131. ....	115
<b>Obr. 4.47:</b> SBS – závislost síly na prodloužení: A5012. ....	116
<b>Obr. 4.48:</b> SBS – závislost síly na prodloužení: A5013. ....	117
<b>Obr. 4.49:</b> Smyková pevnost – komplexní porovnání vybraných kompozitních vzorků. ....	118

## 9. SEZNAM TABULEK

### TEORETICKÁ ČÁST

Tab. 2.1: Charakteristické složení vybraných druhů skla [3].	10
Tab. 2.2: Vybrané vlastnosti skleněných vláken [3].	12
Tab. 2.3: Vybrané vlastnosti polymerních matric [1].	13
Tab. 2.4: Rozdělení plazmatu [26].	19
Tab. 2.5: Kolizní reakce v plazmatu [33-35].	21
Tab. 2.6: Povrchové reakce plazmových polymerací [27].	22
Tab. 2.7: Povrchové úpravy GF – modifikující komponenty a jejich funkce [3].	25
Tab. 2.8: Nejvyužívanější typy organosilanů pro plazmové polymerace.	28

### EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Tab. 3.1: Základní vlastnosti využívaných pryskyřic v expedičním stavu.	39
Tab. 3.2: Vlastnosti využívaných vytvrzených pryskyřic.	39
Tab. 3.3: Složení aditivovaných pryskyřic pro přípravu kompozitních vzorků.	40
Tab. 3.4: Obecný pracovní postup přípravy tenkých vrstev – aparatura A2.	44
Tab. 3.5A: Depoziční podmínky pro vzorky s TVS – aparatura A2.	44
Tab. 3.5B: Depoziční podmínky pro vzorky s TVS/O <sub>2</sub> ( $P_{eff} = 2,5$ W) – aparatura A2.	45
Tab. 3.5C: Depoziční podmínky pro vzorky s TVS/O <sub>2</sub> ( $P_{eff} = 5$ W) – aparatura A2.	45
Tab. 3.6: Obecný pracovní postup přípravy tenkých vrstev – aparatura A4.	49
Tab. 3.7: Depoziční podmínky – aparatura A4.	49
Tab. 3.8: Označení komponent – aparatura A5.	53
Tab. 3.9: Obecný pracovní postup přípravy tenkých vrstev – aparatura A5.	53
Tab. 3.10: Depoziční podmínky – aparatura A4.	54

### VÝSLEDKOVÁ ČÁST

Tab. 4.1: Chemické složení povrchu vláken – XPS analýza významných prvků.	76
Tab. 4.2: IFSS – tloušťková série vrstev pp-TVS.	79
Tab. 4.3: IFSS – výkonová série vrstev pp-TVS.	80
Tab. 4.4: IFSS – série vrstev pp-TVS/O <sub>2</sub> (2,5 W).	87
Tab. 4.5: Vliv obsahu kyslíku při depozici pp-TVS/O <sub>2</sub> (5 W) na IFSS.	89
Tab. 4.6: Experimentální série a duální vrstvy pp-TVS/O <sub>2</sub> (5 W).	91
Tab. 4.7: Tlakové charakteristiky vybraných pulzních režimů.	99
Tab. 4.8: Průměrné integrální depoziční rychlosti ve středu a na okraji reaktoru – 1,4 sccm.	106
Tab. 4.9: Průměrné integrální depoziční rychlosti ve středu a na okraji reaktoru – 4 sccm.	107
Tab. 4.10: SBS – mechanické vlastnosti kompozitů s neupravenými vlákny.	112
Tab. 4.11: SBS – mechanické vlastnosti kompozitů s komerčně upravenými vlákny.	113
Tab. 4.12: SBS – mechanické vlastnosti kompozitů s plazmaticky upravenými vlákny – A4129.	114
Tab. 4.13: SBS – mechanické vlastnosti kompozitů s plazmaticky upravenými vlákny – A4131.	115
Tab. 4.14: SBS – mechanické vlastnosti kompozitů s plazmaticky upravenými vlákny – A5012.	116
Tab. 4.15: SBS – mechanické vlastnosti kompozitů s plazmaticky upravenými vlákny – A5013.	117
Tab. 4.16: Smyková pevnost kompozitu – komplexní porovnání vybraných úprav.	118

**Příloha č. 1: Seznam vzorků – aparatura A2.**

Vzorek č.	Předpokládaná tloušťka vrstvy [nm]	Předúprava [min]	$F_{TVS}$ [sccm]	$F_{O_2}$ [sccm]	$F_{TOTAL}$ [sccm]	$w$ $O_2$	$P_{eff}$ [W]	$t_{on}:t_{off}$ [ms]:[ms]	Dep. čas [s]	Vyhasínání [min]	IFSS [MPa]	$\sigma_r$ [%]
Unsize	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	34,9	9,6
Low $V_f$	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	124,7	8,4
High $V_f$	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	124,9	11,6
Vzorky s TVS												
GF 44	50	10 $O_2$	0,45	0	0,45	0	2,5	1:19	21	60 Ar	58,1	14,6
GF 45	100	10 $O_2$	0,45	0	0,45	0	2,5	1:19	42	60 Ar	102,3	10,2
GF 46	500	10 $O_2$	0,45	0	0,45	0	2,5	1:19	210	60 Ar	108,2	14,1
GF 47	1000	10 $O_2$	0,45	0	0,45	0	2,5	1:19	420	60 Ar	112,3	10,6
GF 48	5000	10 $O_2$	0,45	0	0,45	0	2,5	1:19	2100	60 Ar	135,6	9,2
GF 49	1000	10 $O_2$	0,45	0	0,45	0	0,1	1:499	5800	60 Ar	127,6	7,9
GF 50	1000	10 $O_2$	0,45	0	0,45	0	0,5	1:99	1040	60 Ar	125,7	8,7
GF 51	1000	10 $O_2$	0,45	0	0,45	0	5	1:9	600	60 Ar	130,2	11,6
GF 53	10000	10 $O_2$	0,45	0	0,45	0	2,5	1:19	4200	60 Ar	125,2	10,6
Vzorky s TVS/ $O_2$ ( $P_{eff} - 2,5$ W)												
GF 54	1000	60 $O_2$	0,80	0	0,80	0	2,5	1:19	422	60 Ar	24	11,3
GF 55	1000	60 $O_2$	0,80	0,09	0,89	0,1	2,5	1:19	438	60 Ar	103	10,4
GF 57	1000	60 $O_2$	0,66	0,18	0,84	0,21	2,5	1:19	592	60 Ar	112,0	10,7
GF 58	1000	60 $O_2$	0,54	0,27	0,81	0,33	2,5	1:19	850	60 Ar	118,5	11,3
GF 59	1000	60 $O_2$	0,43	0,36	0,79	0,46	2,5	1:19	1111	60 Ar	123,3	12,4
GF 60	1000	60 $O_2$	0,22	0,54	0,76	0,71	2,5	1:19	2703	60 Ar	135,5	10,0
GF 62	50	60 $O_2$	0,43	0,36	0,81	0,46	2,5	1:19	56	60 Ar	117,8	15,0
GF 63	100	60 $O_2$	0,43	0,36	0,81	0,46	2,5	1:19	111	60 Ar	101,7	12,8
GF 64	500	60 $O_2$	0,43	0,36	0,81	0,46	2,5	1:19	556	60 Ar	85,2	19,0
GF 65	5000	60 $O_2$	0,43	0,36	0,81	0,46	2,5	1:19	5555	60 Ar	115,4	11,2



Vzorek č.	Předpokládaná tloušťka vrstvy [nm]	Předúprava [min]	$F_{TVS}$ [sccm]	$F_{O_2}$ [sccm]	$F_{TOTAL}$ [sccm]	$w$ $O_2$	$P_{eff}$ [W]	$t_{on}:t_{off}$ [ms]:[ms]	Dep. čas [s]	Vyhasínání [min]	IFSS [MPa]	$\sigma_r$ [%]
Vzorky s TVS/ $O_2$ ( $P_{eff} - 5$ W)												
GF 66	1000	60 $O_2$	0,80	0,00	0,80	0,00	5	1:9	547	60 Ar	154,8	7,8
GF 67	1000	60 $O_2$	0,80	0,09	0,89	0,10	5	1:9	524	60 Ar	151,1	4,9
GF 68	1000	60 $O_2$	0,66	0,18	0,84	0,21	5	1:9	694	60 Ar	156,6	9,6
GF 69	1000	60 $O_2$	0,54	0,27	0,81	0,33	5	1:9	1001	60 Ar	165,8	9,5
GF 70	1000	60 $O_2$	0,43	0,36	0,79	0,46	5	1:9	1149	60 Ar	162,7	10,2
GF 71	1000	0	0,54	0,27	0,81	0,33	5	1:9	1001	60 Ar	99,1	26,2
GF 73	1000	45 Ar/ $O_2$ + 15 $O_2$	0,54	0,27	0,81	0,33	5	1:9	1001	60 Ar	146,5	7,7
GF 74	1000	45 Ar/ $O_2$ + 15 $O_2$	0,54	0,27	0,81	0,33	5	1:9	1001	TVS 5 s, 60 Ar	156,0	9,7
GF 75	1000	45 Ar/ $O_2$ + 15 $O_2$	0,54	0,27	0,81	0,33	5	1:9	1001	60 TVS	170,2	6,6
GF 76	0	60 Ar/ $O_2$	0	0	0	0	0	/	0	60 Ar	59,7	12,9
GF 77	0	60 Ar/ $O_2$	0	0	0	0	0	/	0	0	58,1	10,2
GF 78	1. TVS/ $O_2$ - 900nm 2. TVS - 100nm	45 Ar/ $O_2$ + 15 $O_2$	0,54	0,27	0,81	0,33	5 0,1	1:9 1:499	826 580	60 Ar	151,4	9,6
GF 79	1. TVS/ $O_2$ - 100 nm 2. TVS - 900 nm	45 Ar/ $O_2$ + 15 $O_2$	0,54	0,27	0,81	0,33	5 0,1	1:9 1:499	92 5220	60 Ar	150,0	10,1
GF 80	1. TVS/ $O_2$ - 50 nm 2. TVS - 50 nm	45 Ar/ $O_2$ + 15 $O_2$	0,54	0,27	0,81	0,33	5 0,1	1:9 1:499	46 290	60 Ar	147,4	6,4
GF 81	1. TVS/ $O_2$ /Ar - 900 nm 2. TVS - 100 nm	60 Ar/ $O_2$	0,54	0,27	1,81	0,15	5 0,1	1:9 1:499	826 580	60 Ar	56,0	24,1

## Příloha č. 2: Seznam vzorků – aparatura A4.

Vzorek č.	Pozice	Předúprava			Depozice					Tloušťka vrstvy [nm]
		O <sub>2</sub> [sccm]	P [W]	t [min]	TVS [sccm]	Tlak TVS [Pa]	P [W]	Výkonový režim	t [s]	
A4021	A <sup>s</sup>	0	0	0	1,4	3,84	10	dc	300	271
A4022	G <sup>s</sup>									147
A4023	N <sup>s</sup>									172
A4024	O <sup>s</sup>									184
A4025	U <sup>s</sup>									296
A4026	AA <sup>s</sup>									1134
A4027	A <sup>o</sup>									123
A4028	G <sup>o</sup>									95
A4029	N <sup>o</sup>									99
A4030	O <sup>o</sup>									102
A4031	U <sup>o</sup>									206
A4032	AA <sup>o</sup>									311
A4033	A <sup>s</sup>	0	0	0	1,4	3,82	30	dc	240	260
A4034	G <sup>s</sup>									36
A4035	N <sup>s</sup>									50
A4036	O <sup>s</sup>									113
A4037	U <sup>s</sup>									238
A4038	AA <sup>s</sup>									1040
A4039	A <sup>o</sup>									55
A4040	G <sup>o</sup>									19
A4041	N <sup>o</sup>									47
A4042	O <sup>o</sup>									76
A4043	U <sup>o</sup>									153
A4044	AA <sup>o</sup>									498
A4045	A <sup>s</sup>	0	0	0	1,4	3,84	100	dc	300	74
A4046	G <sup>s</sup>									-
A4047	N <sup>s</sup>									-
A4048	O <sup>s</sup>									69
A4049	U <sup>s</sup>									189
A4050	AA <sup>s</sup>									1410
A4051	A <sup>o</sup>									-
A4052	G <sup>o</sup>									-
A4053	N <sup>o</sup>									-
A4054	O <sup>o</sup>									-
A4055	U <sup>o</sup>									125
A4056	AA <sup>o</sup>									535
A4057	A <sup>s</sup>	10	30	10	1,4	7,6	10	dc	420	630
A4058	G <sup>s</sup>									297
A4059	N <sup>s</sup>									220
A4060	O <sup>s</sup>									241
A4061	U <sup>s</sup>									439
A4062	AA <sup>s</sup>									1530
A4063	A <sup>o</sup>									78
A4064	G <sup>o</sup>									83
A4065	N <sup>o</sup>									131
A4066	O <sup>o</sup>									204
A4067	U <sup>o</sup>									265
A4068	AA <sup>o</sup>									906

<sup>s</sup> – vzorek umístěn ve středu trubice reaktoru, <sup>o</sup> – vzorek umístěn na okraji trubice reaktoru, dc – kont. výboj

Vzorek č.	Pozice	Předúprava			Depozice					Tloušťka vrstvy [nm]
		O <sub>2</sub> [sccm]	P [W]	t [min]	TVS [sccm]	Tlak TVS [Pa]	P [W]	Výkonový režim	t [s]	
A4069	A <sup>s</sup>	10	30	10	1,4	15	10	dc	420	668
A4070	G <sup>s</sup>									690
A4071	N <sup>s</sup>									228
A4072	O <sup>s</sup>									276
A4073	U <sup>s</sup>									520
A4074	AA <sup>s</sup>									1590
A4075	A <sup>o</sup>									428
A4076	G <sup>o</sup>									213
A4077	N <sup>o</sup>									270
A4078	O <sup>o</sup>									226
A4079	U <sup>o</sup>									292
A4080	AA <sup>o</sup>	10	30	10	4	3,8	10	dc	420	885
A4081	A <sup>s</sup>									1248
A4082	G <sup>s</sup>									852
A4083	N <sup>s</sup>									844
A4084	O <sup>s</sup>									784
A4085	U <sup>s</sup>									790
A4086	AA <sup>s</sup>									1535
A4087	A <sup>o</sup>									979
A4088	G <sup>o</sup>									587
A4089	N <sup>o</sup>									605
A4090	O <sup>o</sup>									559
A4091	U <sup>o</sup>	10	30	10	4	3,73	30	dc	420	617
A4092	AA <sup>o</sup>									1218
A4093	A <sup>s</sup>									747
A4094	G <sup>s</sup>									364
A4095	N <sup>s</sup>									901
A4096	O <sup>s</sup>									606
A4097	U <sup>s</sup>									833
A4098	AA <sup>s</sup>									3016
A4099	A <sup>o</sup>									112
A4100	G <sup>o</sup>									222
A4101	N <sup>o</sup>	10	30	10	4	3,65	100	dc	420	446
A4102	O <sup>o</sup>									440
A4103	U <sup>o</sup>									388
A4104	AA <sup>o</sup>									2240
A4105	A <sup>s</sup>									414
A4106	G <sup>s</sup>									216
A4107	N <sup>s</sup>									243
A4108	O <sup>s</sup>									429
A4109	U <sup>s</sup>									860
A4110	AA <sup>s</sup>									3990
A4111	A <sup>o</sup>	10	30	10	4	3,65	100	dc	420	238
A4112	G <sup>o</sup>									135
A4113	N <sup>o</sup>									-
A4114	O <sup>o</sup>									315
A4115	U <sup>o</sup>									461
A4116	AA <sup>o</sup>									2130

<sup>s</sup> – vzorek umístěn ve středu trubice reaktoru, <sup>o</sup> – vzorek umístěn na okraji trubice reaktoru, dc – kont. výboj

Vzorek č.	Pozice	Předúprava			Depozice					Tloušťka vrstvy [nm]
		O <sub>2</sub> [sccm]	P [W]	t [min]	TVS [sccm]	Tlak TVS [Pa]	P [W]	Výkonový režim	t [s]	
A4117	A <sup>s</sup>	10	30	10	4	7,64	30	dc	420	1201
A4118	G <sup>s</sup>									464
A4119	N <sup>s</sup>									844
A4120	O <sup>s</sup>									760
A4121	U <sup>s</sup>									940
A4122	AA <sup>s</sup>									3966
A4123	A <sup>o</sup>									1046
A4124	G <sup>o</sup>									238
A4125	N <sup>o</sup>									400
A4126	O <sup>o</sup>									602
A4127	U <sup>o</sup>									608
A4128	AA <sup>o</sup>									2784
A4129	Vlákna	10	30	10	4	4,07	10	dc	3	-
A4130	Vlákna	10	100	60	4	3,83	10	dc	15	-
A4131	Vlákna	10	100	30	4	3,71	10	dc	15	-

<sup>s</sup> – vzorek umístěn ve středu trubice reaktoru, <sup>o</sup> – vzorek umístěn na okraji trubice reaktoru, dc – kont. výboj

Vzorek č.	Pozice	Předúprava			Depozice					Tloušťka vrstvy [nm]
		O <sub>2</sub> [sccm]	P [W]	t [min]	TVS/O <sub>2</sub> [sccm]	Tlak TVS [Pa]	P [W]	Výkonový režim	t [s]	
A4132	A <sup>s</sup>	10	30	10	4 / 4	8,95	10	dc	15	460
A4133	G <sup>s</sup>									798
A4134	N <sup>s</sup>									1484
A4135	O <sup>s</sup>									1938
A4136	U <sup>s</sup>									3802
A4137	AA <sup>s</sup>									5300
A4138	A <sup>o</sup>									344
A4139	G <sup>o</sup>									762
A4140	N <sup>o</sup>									1069
A4141	O <sup>o</sup>									1067
A4142	U <sup>o</sup>									3631
A4143	AA <sup>o</sup>									5096
A4144	A <sup>s</sup>	10	30	10	4 / 4	5,95	60	dc	15	1058
A4145	G <sup>s</sup>									934
A4146	N <sup>s</sup>									727
A4147	O <sup>s</sup>									1030
A4148	U <sup>s</sup>									1428
A4149	AA <sup>s</sup>									10335
A4150	A <sup>o</sup>									706
A4151	G <sup>o</sup>									370
A4152	N <sup>o</sup>									-
A4153	O <sup>o</sup>									651
A4154	U <sup>o</sup>									678
A4155	AA <sup>o</sup>									7347
A4156	Vlákna	10	30	10	4 / 4	5,75	10	dc	7	-

<sup>s</sup> – vzorek umístěn ve středu trubice reaktoru, <sup>o</sup> – vzorek umístěn na okraji trubice reaktoru, dc – kont. výboj

### Příloha č. 3: Seznam vzorků – aparatura A5.

Vzorek č.	Pozice [cm]	Předúprava			Depozice						Tloušťka vrstvy [nm]
		O <sub>2</sub> [sccm]	P [W]	t [min]	TVS [sccm]	O <sub>2</sub> [sccm]	Dep. tlak [Pa]	P <sub>ef</sub> [W]	Výkonový režim	t [s]	
A5001a	5	10	30	10	4	0	3,8	10	dc	600	60
A5001b	25										285
A5001c	50										250
A5001d	90										50
A5002a	5	10	30	10	4	0	3,8	30	dc	600	125
A5002b	25										387
A5002c	50										63
A5002d	90										30
A5003a	5	10	30	10	4	0	3,8	60	dc	600	176
A5003b	25										460
A5003c	50										87
A5003d	90										11
A5004a	5	10	30	10	4	0	7,6	30	dc	600	102
A5004b	25										362
A5004c	50										92
A5004d	90										50
A5005a	5	10+5*	30	10	4	10+6,8*	7,6	60	dc	1800	160
A5005b	25										317
A5005c	50										20
A5005d	90										6
A5006a	5	10+5*	30	10	4	10+6,8*	7,6	10	dc	1800	15
A5006b	25										94
A5006c	50										90
A5006d	90										3
A5007a	5	10+6*	50	10	4	10+2,9*	5,7	5	pulz 1:1 [ms]:[ms]	1500	24
A5007b	25										72
A5007c	50										126
A5007d	90										14
A5008a	5	10+6*	50	10	4	10+2,9*	5,7	2	pulz 1:4 [ms]:[ms]	1980	9
A5008b	25										33
A5008c	50										35
A5008d	90										5
A5009	Vlákna	10	30	2,9	4	0	4,6	10	dc	174	/
A5010	Vlákna	10	30	2,9	4	0	4,7	60	dc	174	/
A5011	Vlákna	10	75	3,3	4	6	7,6	60	dc	200	/
A5012	Vlákna	15	50	6,3	4	6	7,5	10	dc	377	/
A5013	Vlákna	10	50	5,7	4	2	5,7	10	dc	343	/
A5014	Vlákna	10	50	5,7	4	2	5,7	10	pulz 1:1 [ms]:[ms]	342	/
A5015	Vlákna	10	20	6,3	4	2	5,5	10	10	376	/
A5016	Vlákna	10	10	6,3	4	2	5,8	10	10	374	/
A5017	Vlákna	10	100	6,3	4	2	6,0	10	10	377	/
A5018	Vlákna	10	50	6,7	4	2	5,5	10	10	398	/
A5019	Vlákna	10	50	3,3	4	2	5,5	10	10	200	/

\* Zápis 10 + 5 u statických depozic znamená průtok 10 sccm do první trubice předúpravy  
a průtok 5 sccm do depoziční trubice.  
dc – kont. výboj